

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 MAI 1910.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND GAUTIER.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie qu'en raison des fêtes de la Pentecôte, la séance du lundi 16 mai est renvoyée au mardi 17.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur une classe particulière de systèmes triple-orthogonaux.* Note de M. **GASTON DARBOUX.**

On sait que, dans l'espace à trois dimensions, la détermination d'un système triple-orthogonal dépend de l'intégration des systèmes suivants d'équations aux dérivées partielles.

Il y a d'abord les deux systèmes simultanés

$$(A) \quad \frac{\partial \beta_{ik}}{\partial \rho_l} = \beta_{il} \beta_{lk},$$

$$(B) \quad \frac{\partial \beta_{ik}}{\partial \rho_i} + \frac{\partial \beta_{ki}}{\partial \rho_k} + \beta_{li} \beta_{lk} = 0,$$

qui définissent, lorsque varient  $\rho, \rho_1, \rho_2$ , les rotations du trièdre (T) formé par les normales aux trois surfaces coordonnées.

Lorsqu'on a obtenu les rotations, les cosinus directeurs des normales à ces surfaces coordonnées  $X, Y, Z; X_1, Y_1, Z_1; X_2, Y_2, Z_2$  sont définis par les équations suivantes :

$$(C) \quad \frac{\partial X_i}{\partial \rho_k} = \beta_{ik} X_k,$$

$$(D) \quad \frac{\partial X_i}{\partial \rho_l} = -\beta_{ki} X_k - \beta_{li} X_l,$$

qui forment un système complet et définissent sans ambiguïté les neuf cosinus.

A partir de ce moment, deux voies distinctes s'ouvrent pour la détermination complète du système. Ou bien on peut prendre pour inconnues les distances  $P_i$  de l'origine aux plans tangents des surfaces coordonnées, ayant les expressions suivantes :

$$(E) \quad P_i = X_i x + Y_i y + Z_i z.$$

Ces quantités  $P_i$  sont déterminées par le système

$$(F) \quad \frac{\partial P_i}{\partial \rho_k} = \beta_{ik} P_k,$$

qui ne diffère que par les notations du système (C). Une fois obtenus les  $P_i$ , on aura sans intégration les expressions suivantes des coordonnées :

$$(G) \quad x = \sum_i X_i P_i, \quad y = \sum_i Y_i P_i, \quad z = \sum_i Z_i P_i.$$

Ou bien on cherche à déterminer les coefficients  $H, H_1, H_2$  de l'élément linéaire de l'espace. Ils sont définis par le système

$$(I) \quad \frac{\partial H_i}{\partial \rho_k} = \beta_{ki} H_k,$$

puis les  $x, y, z$  sont obtenus par les quadratures

$$(J) \quad x = \int \sum X_i H_i d\rho_i, \quad y = \int \sum Y_i H_i d\rho_i, \quad z = \int \sum Z_i H_i d\rho_i.$$

Le rapprochement des deux méthodes conduit aux formules importantes

$$(K) \quad H_i = \frac{1}{P_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \frac{P_i^2 + P_k^2 + P_l^2}{2} = \frac{\partial P_i}{\partial \rho_i} + \beta_{ki} P_k + \beta_{li} P_l,$$

dont nous aurons à faire usage.

La principale difficulté du problème réside évidemment dans l'intégration des équations simultanées (A) et (B) auxquelles satisfont les rotations  $\beta_{ik}$ . Le système (A), qui se compose de six équations, a une propriété qui apparaît presque immédiatement : *il ne change pas quand on échange les premiers et les seconds indices des quantités  $\beta_{ik}$* . Il n'en est plus de même des trois équations



tions (B) qui se changent alors dans le système suivant :

$$(B') \quad \frac{\partial \beta_{ki}}{\partial \rho_i} + \frac{\partial \beta_{ik}}{\partial \rho_k} + \beta_{il} \beta_{lk} = 0.$$

Si donc on joint ces équations (B') aux équations (A) et (B), on aura constitué un système dont les solutions iront par couples : à toute solution formée par un système de valeurs des  $\beta_{ik}$  en correspondra une autre formée par les valeurs  $\beta_{ki}$  obtenues en échangeant les premiers et les seconds indices.

Le système des douze équations (A), (B), (B') a été considéré par M. Guichard dans un problème sur lequel nous reviendrons plus loin. M. Guichard a fixé de la manière la plus simple le degré de généralité de leur solution. Si l'on isole, dans ces douze équations, celles qui contiennent une dérivée par rapport à  $\rho_l$ , on aura d'abord les six équations :

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial \beta_{ik}}{\partial \rho_l} = \beta_{il} \beta_{lk}, & \frac{\partial \beta_{il}}{\partial \rho_l} = -\frac{\partial \beta_{li}}{\partial \rho_i} - \beta_{ik} \beta_{lk}, & \frac{\partial \beta_{li}}{\partial \rho_l} = -\frac{\partial \beta_{il}}{\partial \rho_i} - \beta_{ki} \beta_{kl}, \\ \frac{\partial \beta_{ki}}{\partial \rho_l} = \beta_{kl} \beta_{li}, & \frac{\partial \beta_{kl}}{\partial \rho_l} = -\frac{\partial \beta_{lk}}{\partial \rho_k} - \beta_{ki} \beta_{li}, & \frac{\partial \beta_{lk}}{\partial \rho_l} = -\frac{\partial \beta_{kl}}{\partial \rho_k} - \beta_{ik} \beta_{il}; \end{cases}$$

il ne restera plus que le système des six équations :

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\partial \beta_{il}}{\partial \rho_k} = \beta_{ik} \beta_{kl}, & \frac{\partial \beta_{kl}}{\partial \rho_i} = \beta_{ki} \beta_{il}, & \frac{\partial \beta_{ik}}{\partial \rho_i} + \frac{\partial \beta_{ki}}{\partial \rho_k} + \beta_{il} \beta_{lk} = 0, \\ \frac{\partial \beta_{li}}{\partial \rho_k} = \beta_{lk} \beta_{ki}, & \frac{\partial \beta_{lk}}{\partial \rho_i} = \beta_{li} \beta_{ik}, & \frac{\partial \beta_{ik}}{\partial \rho_i} + \frac{\partial \beta_{ki}}{\partial \rho_k} + \beta_{il} \beta_{lk} = 0. \end{cases}$$

Or d'après le théorème de Cauchy, les six équations (1) résolues par rapport aux dérivées des six fonctions inconnues, admettent une solution pour laquelle les  $\beta_{hh}$  se réduisent à des fonctions arbitraires  $\beta_{hh}^0$  de  $\rho_i$  et de  $\rho_k$  pour  $\rho_l = \rho_l^0$ . Et d'autre part ces valeurs initiales  $\beta_{hh}^0$  doivent satisfaire aux six équations (2) pour  $\rho_l = \rho_l^0$ , ce qui est toujours possible puisqu'il y a six inconnues pour six équations; de sorte que le système (2) fournit pour les  $\beta_{hh}^0$  des valeurs dépendant de six fonctions arbitraires d'une variable. Il est facile de voir d'ailleurs, en répétant un raisonnement bien connu, que les valeurs ainsi obtenues pour les  $\beta_{hh}$  satisfont aux équations (2) non seulement pour  $\rho_l = \rho_l^0$ , mais aussi pour toutes les valeurs de  $\rho_l$ . Ainsi se trouvent fixés le caractère et le degré de généralité de la solution la plus étendue des systèmes simultanés (A), (B), (B'). Suivant la phraséologie courante, cette solution dépend de six fonctions arbitraires d'une variable.

Ce point, qui a été établi par M. Guichard, étant rappelé, nous savons

que, dans le cas actuel, comme dans tout autre, il y aura des systèmes orthogonaux correspondant aux rotations  $\beta_{ik}$  et pour lesquels les  $X_i$ , les  $H_i$ , les  $P_i$ , les  $x$  seront déterminés par les systèmes (C), (D), (E), (F), (G), (I), (J). Mais, *puisque l'on peut échanger les premiers et les seconds indices des rotations  $\beta_{ik}$ , il y aura une seconde série de systèmes orthogonaux correspondant aux mêmes rotations.* Si nous désignons par des lettres accentuées tout ce qui se rapporte à cette nouvelle série, elle sera définie par les équations

$$\begin{aligned}
 (C') \quad & \frac{\partial X'_i}{\partial \rho_k} = \beta_{ki} X'_k; & (D') \quad & \frac{\partial X'_i}{\partial \rho_i} = -\beta_{ik} X'_k - \beta_{il} X'_l; \\
 (E') \quad & P'_i = X'_i x' + Y'_i y' + Z'_i z'; & (F') \quad & \frac{\partial P'_i}{\partial \rho_k} = \beta_{ki} P'_k; \\
 (G') \quad & x' = \sum X'_i P'_i, \quad y' = \sum Y'_i P'_i, \quad z' = \sum Z'_i P'_i; \\
 (I') \quad & \frac{\partial H'_i}{\partial \rho_k} = \beta_{ik} H'_k; \\
 (J') \quad & x' = \int \sum X'_i H'_i d\rho_i, \quad y' = \int \sum Y'_i H'_i d\rho_i, \quad z' = \int \sum Z'_i H'_i d\rho_i; \\
 (K') \quad & H'_i = \frac{1}{P'_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \frac{P'^2_i + P'^2_k + P'^2_l}{2} = \frac{\partial P'_i}{\partial \rho_i} + \beta_{ik} P'_k + \beta_{il} P'_l,
 \end{aligned}$$

analogues à celles que nous avons obtenues pour les systèmes de la première série.

De ces remarques si simples on peut faire découler de très nombreuses conséquences.

Remarquons d'abord qu'aux notations près, les équations (C') sont identiques aux équations (I). De là résulte qu'on aura des systèmes orthogonaux de la première série en prenant les valeurs suivantes des  $H_i$  :

$$(3) \quad H_i = a X_i + b Y_i + c Z_i,$$

les  $a$ ,  $b$ ,  $c$  désignant des constantes. Portant ces valeurs des  $H_i$  dans les équations (J), on trouve

$$(4) \quad \begin{cases} x = a \Theta_{00} + b \Theta_{01} + c \Theta_{02}, \\ y = a \Theta_{10} + b \Theta_{11} + c \Theta_{12}, \\ z = a \Theta_{20} + b \Theta_{21} + c \Theta_{22}, \end{cases}$$

les  $\Theta_{ik}$  étant définis par les formules

$$(5) \quad \begin{cases} d\Theta_{00} = \sum X_i X'_i d\rho_i, & d\Theta_{01} = \sum X_i Y'_i d\rho_i, & d\Theta_{02} = \sum X_i Z'_i d\rho_i, \\ d\Theta_{10} = \sum Y_i X'_i d\rho_i, & d\Theta_{11} = \sum Y_i Y'_i d\rho_i, & d\Theta_{12} = \sum Y_i Z'_i d\rho_i, \\ d\Theta_{20} = \sum Z_i X'_i d\rho_i, & d\Theta_{21} = \sum Z_i Y'_i d\rho_i, & d\Theta_{22} = \sum Z_i Z'_i d\rho_i. \end{cases}$$



Pour raison de symétrie, il est clair qu'on aura des systèmes orthogonaux de *la deuxième série* en prenant

$$(4') \quad \begin{cases} x' = a' \Theta_{00} + b' \Theta_{10} + c' \Theta_{20}, \\ y' = a' \Theta_{01} + b' \Theta_{11} + c' \Theta_{21}, \\ z' = a' \Theta_{02} + b' \Theta_{12} + c' \Theta_{22}, \end{cases}$$

$a', b', c'$  désignant des constantes comme  $a, b, c$ .

Ainsi, dès qu'on aura les cosinus directeurs pour les deux séries de systèmes orthogonaux, on aura, par de simples quadratures, des systèmes orthogonaux compris dans chacune de ces deux séries.

J'ai dit plus haut que M. Guichard avait été conduit au système des équations simultanées (A), (B), (B') par l'étude d'un problème particulier. Ce savant et ingénieux géomètre a obtenu en effet ces équations en se proposant de déterminer les systèmes triples pour lesquels on a

$$(6) \quad H_i^2 + H_k^2 + H_l^2 = 0.$$

Comme l'a remarqué M. Guichard, ces systèmes jouent dans l'espace le même rôle que les systèmes orthogonaux et isothermes tracés sur une surface. Car si l'élément linéaire de la surface est

$$ds' = H_i^2 d\rho_i^2 + H_k^2 d\rho_k^2,$$

la condition d'isothermie peut toujours être ramenée à la forme

$$H_i^2 + H_k^2 = 0,$$

tout à fait analogue à la relation (6). Mais à cette relation (6), il vaut mieux en substituer une beaucoup plus générale et qui conduira au même résultat.

Cherchons les systèmes triples pour lesquels on a

$$(7) \quad H_i^2 + H_k^2 + H_l^2 = \alpha(x^2 + y^2 + z^2) + \beta,$$

$\alpha$  et  $\beta$  désignant deux constantes quelconques. Lorsqu'elles deviennent nulles, on retrouve la relation (6), de sorte que notre problème comprend comme cas très particulier celui qui a été envisagé par M. Guichard.

Différentions l'équation (7) par rapport à  $\rho_i$ . Nous aurons

$$(8) \quad \frac{\partial H_i}{\partial \rho_i} + \beta_{ik} H_k + \beta_{il} H_l = \alpha P_i.$$

Si nous joignons à ces équations les systèmes (F), (I), (K), toutes les

dérivées des fonctions  $P_i$ ,  $H_i$  seront déterminées; et les conditions d'intégrabilité nous donneront, il est aisé de le reconnaître, en même temps que les équations (A) et (B), les équations (B').

Ainsi les systèmes orthogonaux pour lesquels la relation (7) est vérifiée doivent rentrer dans la classe que nous étudions ici.

Réciproquement si, supposant vérifiées les équations (A), (B), (B'), nous envisageons le *système complet* défini par les équations (8), (F), (I), (K), il est facile de voir qu'il admettra l'intégrale quadratique

$$(9) \quad H_i^2 + H_k^2 + H_l^2 = \alpha(P_i^2 + P_k^2 + P_l^2) + \beta$$

identique à la relation (7), puisqu'on a, d'après les formules (E),

$$(10) \quad P_i^2 + P_k^2 + P_l^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Le cas particulier où la constante  $\alpha$  est nulle mérite d'être signalé. Alors les équations (8) ne contiennent plus que les  $H_i$ ; et les deux systèmes (I) et (8) auxquels satisfont ces inconnues sont les mêmes, aux notations près, que les systèmes (C') et (D') auxquels satisfont les  $X'_i$ ,  $Y'_i$ ,  $Z'_i$ . On a donc pour les valeurs générales des  $H_i$  les expressions suivantes déjà rencontrées

$$(11) \quad H_i = aX'_i + bY'_i + cZ'_i$$

avec la condition

$$(12) \quad a^2 + b^2 + c^2 = \beta.$$

Dans le cas particulier envisagé par M. Guichard, la constante  $\beta$  est nulle comme  $\alpha$ , et l'on doit avoir

$$(13) \quad a^2 + b^2 + c^2 = 0;$$

en sorte que la détermination des deux séries de cosinus fournit la solution complète et générale du problème posé par M. Guichard.

Après ces applications particulières se présentent des remarques et des conséquences générales. Ce sera l'objet d'une autre Communication.

**M. H. POINCARÉ** fait hommage à l'Académie d'un Volume intitulé *Savants et Écrivains* et où il a réuni diverses biographies de savants, auxquelles il a joint son discours de réception à l'Académie française.



## ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section de Physique, en remplacement de M. Crova décédé :

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 35 :

M. Jean Bosscha	obtient . . . . .	30 suffrages
M. Ch.-Ed. Guillaume	» . . . . .	2 »
M. J.-J. Thomson	» . . . . .	2 »
M. S. Arrhenius	» . . . . .	1 suffrage

M. JEAN BOSSCHA, ayant réuni la majorité des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

## CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1° *Les Mathématiques en Portugal*, par M. RODOLPHE GUIMARÃES.
- 2° Deux brochures du commandant G. RONCAGLI, de la Marine italienne, intitulées : *La marina libera et il premio di traffico* et *Il premio di traffico*. (Présentées par M. L.-E. Bertin.)
- 3° *Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires*, par M. J. LEWKOWITSCH, traduit par M. ÉMILE BONToux. (Présenté par M. A. Haller.)
- 4° *Les sécheries agricoles*, par D. SIDERSKY. (Présenté par M. Müntz.)

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Deuxième série de recherches sur la comète de Halley et son spectre à l'Observatoire de Meudon*. Note de MM. A. BERNARD et P. IDRAC, présentée par M. H. Deslandres.

Une première Note sur le spectre de la comète de Halley a été présentée par Deslandres et Bernard le 13 décembre 1909 (1). L'étude du spectre a été poursuivie depuis cette époque avec les mêmes appareils, et aussi avec

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIX, n° 24, p. 1103.

un appareil plus puissant, récemment organisé par M. Deslandres et déjà utilisé pour la comète Innes. Ce dernier appareil est formé d'une chambre prismatique, à prisme de flint, de grande ouverture ( $0^m,25$ ) et de  $22^\circ$  d'angle, et d'un miroir parabolique de même ouverture et de  $0^m,75$  de distance focale, qui donne une grande concentration de lumière, le rapport d'ouverture étant  $\frac{1}{3}$ .

Nous donnons ici les résultats de cette deuxième série de recherches.

La première Note avait annoncé des condensations nettes qui correspondaient aux bandes ultraviolettes  $\lambda$  388 du cyanogène et  $\lambda$  391 de l'azote; la première de ces bandes, de beaucoup la plus forte, était bien visible sur les épreuves des 6, 8, 12 et 13 décembre. D'ailleurs Frost et Parkhurst (<sup>1</sup>) signalaient que la lumière de la comète de Halley était, le 31 décembre 1909, due principalement à la troisième bande du cyanogène.

a. 7 janvier 1910 (<sup>2</sup>). Le spectre obtenu ce jour indique de plus que la nébulosité qui entoure le noyau cométaire était principalement composée de cyanogène. Donc, à cette époque, le cyanogène représenté par la bande  $\lambda$  388 dominait nettement les autres corps.

b. 9 février; 2, 3 et 4 mars 1910. Les différents spectres obtenus sont formés des radiations déjà signalées; ils montrent aussi nettement une bande forte dans le bleu, qui correspond vraisemblablement à la quatrième bande du carbone,  $\lambda$  474. Deux autres bandes plus faibles ont été relevées tout près de  $\lambda$  408 et  $\lambda$  438. De plus, l'intensité lumineuse relative des deux radiations 388 et 474, qui donnait une prédominance nette au cyanogène sur les épreuves du 7 janvier et également sur celle du 9 février (<sup>3</sup>), paraît s'être égalisée.

La comète de Halley paraissait donc avoir à ce moment la même composition chimique que la comète Innes 1910a à une certaine distance de son périhélie.

c. 25, 26, 29 avril et 4 et 5 mai 1910. La comète, qui avait disparu dans le rayonnement solaire, est redevenue observable le matin. Une observation de Giacobini (<sup>4</sup>) du 17 avril 1910 l'indique comme une nébulosité circulaire de  $30''$  à  $35''$  de diamètre, avec forte condensation centrale. Giacobini ajoutait que son apparence était stellaire, et qu'on ne distinguait

---

(<sup>1</sup>) *Astron. Nachr.*, n° 4381.

(<sup>2</sup>) Temps astronomique.

(<sup>3</sup>) Cette épreuve du 9 février a été faite par d'Azambuja.

(<sup>4</sup>) *Comptes rendus*, t. 150, n° 16, 18 avril 1910.



aucune queue, sinon un petit renflement de la nébulosité circulaire, mesurant à peine 1" d'arc en longueur.

Or le 25 avril (temps astronomique), son aspect s'était légèrement modifié. Elle apparaissait, dans nos lunettes de 8 et de 6 pouces, comme une condensation planétaire, très ronde (diamètre 5" d'arc environ), très brillante, d'éclat uniforme. Elle était entourée du côté du Soleil d'une nébulosité hémisphérique d'environ 30" d'arc de diamètre, de laquelle s'échappait à la périphérie et dans la direction opposée au Soleil deux jets très courts formant un commencement de queue que seule la photographie a pu révéler. L'ensemble de la comète avait un éclat perlé; elle pouvait être estimée de deuxième grandeur.

Les photographies directes faites les 25, 26 et 29 avril montrent le développement de la queue; sur l'épreuve du 26, la queue, très faible, était constituée par le prolongement des extrémités de la nébulosité, la partie centrale restant sombre; cette queue s'étendait jusqu'à plus de 1°, elle avait une forme conique d'angle faible <sup>(1)</sup> (8° à 12°); à une certaine distance du noyau sa largeur était de 10' à 15' d'arc.

Les 4 et 5 mai, elle avait encore la même apparence, mais sa luminosité avait beaucoup augmenté; on pouvait la considérer comme étant de première grandeur environ.

Les observations ont été fort gênées par la Lune, l'aurore et les brumes de Paris.

Les photographies spectrales prises le 26 avril avec plusieurs chambres prismatiques ne donnent que la bande des hydrocarbures  $\lambda$  474.

Le 4 mai, deux clichés obtenus avec la chambre prismatique de 0<sup>m</sup>,25 d'ouverture montrent nettement le spectre continu du noyau. Le spectre de la chevelure est représenté par deux condensations bien définies correspondant à la bande 474 des hydrocarbures et à la bande 388 du cyanogène. Cette dernière n'est cependant pas visible sur le premier cliché, obtenu quand la comète était encore basse sur l'horizon, quoique la bande des hydrocarbures y soit aussi intense. Ce fait est dû peut-être à l'absorption plus forte de l'atmosphère pour  $\lambda$  388 que pour  $\lambda$  474.

d. 7 mai. La comète a encore augmenté d'éclat; on peut l'estimer de grandeur 0,5 environ; la queue que nous n'avions pu encore discerner oculairement est visible très facilement à l'œil nu sur une longueur de 1° environ.

---

(1) Ceci confirme les observations photographiques relevées à Lick, les 11, 12 et 13 décembre 1909 (*Lick Observatory Bulletin*, n° 174, p. 183).



La forme de la tête de la comète s'était modifiée légèrement depuis l'avant-veille; le noyau paraissait quelque peu allongé dans une direction perpendiculaire à celle Soleil-comète; aux extrémités du grand axe se voyaient deux jets qui se perdaient dans la chevelure environnante.

Deux spectres de la comète ont été pris, l'un sur plaque  $\Sigma$ , l'autre sur une plaque Wratten sensible à toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à  $\lambda 700$ . Sur ces deux plaques, le spectre continu du noyau est intense et s'étend de  $\lambda = 660$  à  $\lambda = 395$  environ. La bande 474 des hydrocarbures, qui correspond à une région de grande sensibilité des plaques, est très forte dans la chevelure, et l'on distingue les autres  $\lambda 516$  et  $\lambda 568$ .

La bande 388 du cyanogène se voit aussi, mais elle est beaucoup plus faible.

ASTRONOMIE. — *Sur la polarisation de la lumière lunaire.* Note de M. **J.-J. LANDERER**, présentée par M. Bigourdan.

Le procédé dont je me suis servi, en 1889, pour mesurer l'angle de polarisation de la lumière de la Lune, a récemment donné lieu à quelques critiques. Aussi je demande à l'Académie la permission de compléter la Note où ma méthode fut exposée (<sup>1</sup>), en ajoutant les raisons suivantes, qui me semblent de nature à éclairer la question.

La méthode dont il s'agit repose : 1° sur un fait d'observation, la polarisation de la lumière lunaire; 2° sur un fait en partie d'observation aussi, mais qui découle, en outre, d'une induction rationnelle, savoir la nature âpre ou raboteuse des mers lunaires, et l'unité de leur composition globale, déduite du processus éruptif dont elles dérivent. On sait, en effet, qu'à un moment donné de l'évolution sélénologique, la matière ignée fit éruption, en s'épanchant sur les vastes dépressions d'une large ceinture équatoriale et en envahissant les circonvallations ébréchées; et, bien que le phénomène se soit reproduit plusieurs fois, ainsi que le prouve l'aspect échelonné de certaines mers, il est évident que la teinte grise presque uniforme que l'on y remarque, plaide en faveur d'un magma originaire unique. Quoi qu'il en soit, il ne faut pas oublier que la polarisation bien sensible qu'elles produisent est un effet d'ensemble.

Cet effet explique pourquoi les travaux de Lord Rose, en prenant pour

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 360-362.



point d'incidence une surface restreinte du sol lunaire, n'ont pas abouti à un résultat décisif, et c'est pour cela que l'auteur de ces lignes imagina la méthode qui nous occupe. Ce même effet prouve encore que l'étude de la polarisation par diffusion ne peut être réalisée avec succès que sur des surfaces d'une étendue considérable, telles que nous les offre notre satellite, où, grâce à l'étendue du sol actif, la somme des aspérités produit un effet comparable, quoique d'un ordre différent, à celui d'une plaque de verre mal polie.

Des raisons faciles à comprendre font voir que l'incidence des rayons solaires sur le sol de la Lune sera d'autant plus efficace, pour la Terre, qu'elle se rapprochera davantage du milieu du croissant. S'il s'agissait d'une surface parfaitement polie, le point d'incidence serait unique; mais sur une surface raboteuse, et tel est notre cas, l'incidence s'opère sur un champ assez étendu de la région centrale du croissant, autour duquel la polarisation se fait encore sentir. Or ce champ, tombant toujours sur une mer ou sur un ensemble de mers, quelle que soit la position du satellite sur son orbite, et le déplacement que cette surface éprouve pendant l'intervalle des observations s'opérant entre des limites étroites, il en résulte que la proportion maximum de lumière polarisée que la méthode permet de saisir, en suivant les variations qu'elle éprouve au cours de la lunaison, répond bien à l'angle qu'il s'agit de mesurer <sup>(1)</sup>.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète de Halley, faites à l'Observatoire de Marseille (équatorial d'Eichens de 0<sup>m</sup>,26 d'ouverture). Note de M. COGGIA, présentée par M. Maurice Hamy.*

Dates. 1910.	Temps moyen de Marseille.	$\Delta R.$	$\Delta \mathcal{P}.$	Nombre de comp.	$R$ apparente.	Log. fact. parall.	$\mathcal{Q}\mathcal{P}$ apparente.	Log. fact. parall.	★.
	<sup>h</sup> <sup>m</sup> <sup>s</sup>	<sup>m</sup> <sup>s</sup>			<sup>h</sup> <sup>m</sup> <sup>s</sup>		<sup>°</sup> <sup>'</sup> <sup>"</sup>		
Avril 16.	16.33.19	+3. 2,76	— 5.33,5	15:10	23.54. 3,03	—1,634	82.11.14,7	—0,770	1
» 17.	16.29.39	+2.19,41	— 4.43,0	15:15	23.53.19,70	—1,634	82.12. 5,1	—0,769	2
» 18.	16.35.48	+1.38,30	— 3.57,3	15:10	23.52.38,61	—1,631	82.12.50,7	—0,766	3
» 21.	16.34.19	+0. 3,39	— 3.12,8	15:15	23.51. 3,75	—1,628	82.13.35,0	—0,763	4
» 23.	16.28. 5	—0.32,98	— 4. 8,2	15:10	23.50.27,42	—1,627	82.12.39,4	—0,763	5
» 26.	16.23.28	—0.32,05	— 9. 8,9	15:10	23.50.28,41	—1,625	82. 7.38,4	—0,760	6

(<sup>1</sup>) Je profite de l'occasion pour corriger une erreur de peu d'importance qui s'était glissée dans la Note précitée, et qui porte sur le dernier terme de l'expression générale de l'angle de polarisation. En me reportant aux notations employées dans le susdit travail, l'expression générale doit être écrite ainsi :

$$P = \frac{1}{2} [\lambda + g' \sin \lambda - (p \sin u + 15' \cos \frac{1}{2} \lambda)].$$

Dates. 1910.	Temps moyen de Marseille.	$\Delta R.$	$\Delta P.$	Nombre de comp.	$R$ apparente.	Log. fact. parall.	$\odot P$ apparente.	Log. fact. parall.	★.
Avril 27.	<sup>h</sup> 16. <sup>m</sup> 24. <sup>s</sup> 1	<sup>m</sup> -0. <sup>s</sup> 13,95	-12. <sup>'</sup> 4,4	14:10	<sup>h</sup> 23. <sup>m</sup> 50. <sup>s</sup> 46,54	-1,623	82. <sup>o</sup> 4. <sup>'</sup> 42,8	-0,759	7
» 28.	16. 24. 34	-0. 52,94	-5. 46,2	15:10	23. 51. 15,85	-1,621	82. 1. 2,9	-0,758	8
» 29.	16. 16. 21	+1. 34,60	-0. 49,3	15:10	23. 51. 56,98	-1,624	81. 56. 34,8	-0,759	9
Mai 2.	16. 17. 16	-2. 16,80	+3. 43,8	15:10	23. 55. 29,93	-1,619	81. 36. 32,1	-0,755	10
» 3.	16. 25. 41	-0. 28,42	-5. 41,4	15:10	23. 57. 18,33	-1,613	81. 27. 6,8	-0,751	11
» 4.	16. 7. 59	+1. 4,07	-5. 44,5	15:10	23. 59. 26,99	-1,623	81. 16. 8,5	-0,755	12
» 5.	16. 3. 40	+0. 34,80	+15. 45,6	15:10	0. 2. 4,91	-1,624	81. 3. 1,5	-0,756	13
» 6.	16. 59. 57	+3. 43,85	+0. 19,7	15:10	0. 5. 13,99	-1,626	80. 47. 35,5	-0,756	14

*Étoiles de comparaison.*

★	Gr.	$R$ moyenne, 1910,0.	Réduction au jour.	$P$ moyenne, 1910,0.	Réduction au jour.	Autorités.
1..	7,6	<sup>h</sup> 23. <sup>m</sup> 51. <sup>s</sup> 1,49	-1,22	82. <sup>o</sup> 16. <sup>'</sup> 39,0	+9,2	11818, Leipzig <sup>11</sup> , AG
2..	7,6	23. 51. 1,49	-1,20	82. 16. 39,0	+9,1	11818, Leipzig <sup>11</sup> , AG
3..	7,6	23. 51. 1,49	-1,18	82. 16. 39,0	+9,0	11818, Leipzig <sup>11</sup> , AG
4..	7,6	23. 51. 1,49	-1,13	82. 16. 39,0	+8,8	11818, Leipzig <sup>11</sup> , AG
5..	7,6	23. 51. 1,49	-1,09	82. 16. 39,0	+8,6	11818, Leipzig <sup>11</sup> , AG
6..	7,6	23. 51. 1,49	-1,03	82. 16. 39,0	+8,3	11818, Leipzig <sup>11</sup> , AG
7..	7,6	23. 51. 1,49	-1,00	82. 16. 39,0	+8,2	11818, Leipzig <sup>11</sup> , AG
8..	8,1	23. 50. 23,89	-0,98	82. 6. 40,9	+8,2	11813, Leipzig <sup>11</sup> , AG
9..	8,7	23. 50. 23,33	-0,96	81. 57. 16,0	+8,1	11812, Leipzig <sup>11</sup> , AG
10..	7,3	23. 57. 47,65	-0,92	81. 32. 40,6	+7,7	11858, Leipzig <sup>11</sup> , AG
11..	7,3	23. 57. 47,65	-0,90	81. 32. 40,6	+7,6	11858, Leipzig <sup>11</sup> , AG
12..	8,6	23. 58. 23,77	-0,88	81. 21. 45,5	+7,5	11864, Leipzig <sup>11</sup> , AG
13..	8,3	0. 1. 30,99	-0,88	80. 47. 8,5	+7,4	11874, Leipzig <sup>11</sup> , AG
14..	8,3	0. 1. 30,99	-0,85	80. 47. 8,5	+7,3	11874, Leipzig <sup>11</sup> , AG

Les 16, 17 et 18 avril, on voit un gros noyau légèrement ovoïde. Aucune trace de queue.

Le 21, la comète se voit à l'œil nu, comme une étoile de troisième grandeur; noyau ovoïde de couleur jaunâtre. Il est enveloppé d'une chevelure s'étendant comme deux ailerons sous un angle d'environ 120°.

Le 23 le noyau a le même aspect que le 21; une chevelure uniformément brillante l'enveloppe et se prolonge en une queue d'environ + 3° séparée dans le sens de la longueur par une bande sombre. La Lune est presque pleine.

Le 26, la comète vue à l'œil nu paraît comme une étoile de deuxième grandeur avec une queue d'environ 1°. La Lune qui vient d'être pleine en masque certainement une bonne partie. Dans la lunette le noyau est plus petit que les jours précédents mais il est extraordinairement brillant et d'apparence stellaire bien caractérisée.

Le 27, le noyau est moins brillant que la veille, mais il est plus étendu. La queue,



beaucoup plus lumineuse sur les bords externes est nettement divisée en deux par une bande sombre dans le sens longitudinal.

Le 3 mai la queue a environ  $6^\circ$  à l'œil nu.

Le 5 mai, vue à l'œil nu la comète brille comme une belle deuxième grandeur; la queue a environ  $10^\circ$  de long et se recourbe en panache à son extrémité.

Dans la lunette le noyau est rond, brillant. Il est enveloppé d'une chevelure très lumineuse sur laquelle on voit nettement deux aigrettes en forme de triangle dont le sommet paraît s'implanter dans le noyau et dont l'ouverture, frangée, s'arrête au bord de la chevelure. Ces aigrettes sont larges, symétriques par rapport au noyau et perpendiculaires à l'axe de la queue.

Le 6 mai, vue à l'œil nu la comète est à peu près comme la veille.

Dans la lunette le noyau est plus brillant que le 5 et se continue par un secteur très lumineux tourné vers le Soleil et de  $70^\circ$  d'ouverture environ. Les aigrettes vues la veille ont disparu.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse magnétique de quelques groupements chromophoriques.* Note (1) de M. PAUL PASCAL, présentée par M. D. Gernez.

La susceptibilité moléculaire d'un composé organique  $A^\alpha B^\beta C^\gamma \dots$  peut se calculer en fonction des susceptibilités atomiques  $\chi_\lambda \dots$  des constituants par la formule

$$\chi_m = \Sigma \alpha \chi_\lambda + \Sigma \lambda \quad (2).$$

Pour ce qui nous occupe aujourd'hui, il suffira de rappeler que le terme correctif  $\lambda$ , relatif aux particularités de structure, est négatif quand il correspond à un noyau benzénique ou naphthalénique, mais qu'il prend au contraire une valeur positive relativement importante dans le cas de doubles liaisons certaines.

J'ai donné pour  $\lambda$  les valeurs  $+57.10^{-7}$  et  $120.10^{-7}$  suivant que la molécule est éthylénique ou polyéthylénique; l'étude récente des oximes, des aldazines, des azométhines m'a montré la généralité des remarques précédentes. Une double liaison diminue toujours le diamagnétisme. Par exemple, pour une liaison double entre carbone et azote,  $\lambda = +90.10^{-7}$ ; pour deux liaisons,  $\lambda = +100.10^{-7}$ ; enfin pour une double liaison entre azotes,  $\lambda = +21.10^{-7}$ .

Cette sensibilité de l'analyse magnétique aux doubles liaisons et la fidélité

(1) Présentée dans la séance du 2 mai 1910.

(2) PASCAL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, janvier 1910, p. 5.

avec laquelle les propriétés magnétiques suivent les moindres particularités de la structure moléculaire, m'a amené à appliquer mes recherches à l'étude des matières colorantes. On sait que de nombreux chimistes veulent y voir toujours un groupement chromophorique quinonique; une telle structure devait apparaître de suite dans le champ magnétique.

J'ai d'abord vérifié que les quinones se comportent vis-à-vis de ce réactif comme des dicétones diéthyléniques. Ainsi, pour la quinone,  $\chi_m$  est égal à  $-430.10^{-7}$ , valeur très voisine du chiffre  $-425.10^{-7}$  calculé pour la forme cétonique, et très différente de  $-635.10^{-7}$ , qui correspondrait à la forme phénolique.

Ces mesures préliminaires m'ont permis d'obtenir les résultats suivants :

*Colorants azoïques.* — 1° Les aminoazoïques se comportent magnétiquement comme des azoïques vrais. On trouve en effet :

	$-10^7 \chi_m$	Calculé.	
		Azoïque.	Quinonique.
Amidoazobenzène.....	1233	1238,5	1044,5
Amidoazotoluène.....	1481	1485,5	1291,5
Chrysoïdine.....	1315	1317	1123

2° Les oxyazoïques ont une constitution dépendant des substitutions à l'oxygène et de la température. A froid, les azoïques substitués à l'oxygène sont généralement de vrais azoïques; les non-substitués contiennent un mélange de l'azoïque vrai et du tautomère quinonique. Ainsi, on a

	$-10^7 \chi_m$	Calculé.	
		Azoïque.	Quinonique.
Oxyazobenzol.....	1037	1221,5	1011
Méthoxyazobenzol.....	1238	1341	1133,5
Benzolazo- $\beta$ -naphtol...	1466	1566	1351,5
Paraazoanisol.....	1537	1530	1227
Paraazophénétol.....	1786	1777	1472

Par échauffement ou fusion, ces corps rougissent et gardent plus ou moins cette nouvelle couleur par la trempe. On peut même isoler une forme rouge bien définie du paraazophénétol, instable au-dessus de 94°. Ces modifications, d'ailleurs endothermiques, qui aboutissent à un corps plus coloré, correspondent à l'apparition d'une structure quinonique, comme le montrent les chiffres suivants :

	$-10^7 \chi_m$	Calculé.	
		Azoïque.	Quinonique.
Paraazoanisol rouge....	1210	1530	1227
Paraazophénétol rouge.	1460	1777	1472

En modifiant la vitesse de trempe, on obtient souvent des cristaux dont la couleur



passé du rouge au jaune, et dont la susceptibilité varie comme celle d'un mélange des deux tautomères phénolique et quinonique. Avec le paraazoanisole, on obtient en effet, pour  $-10^7 \chi_m$ , les valeurs suivantes :

Cristaux jaunes, azoïques : 1537 ; jaune orangé : 1457 ; orangés : 1367 ; rouges, hydrazoniques : 1210.

*Dérivés du triphénylméthane.* — Dans ce groupe, l'aurine se comporte encore comme un dérivé quinonique. La susceptibilité moléculaire  $\chi_m = -1679.10^{-7}$  (théorie : 1692,5) est en effet très différente de la valeur  $-1887.10^{-7}$  que devrait avoir la forme phénolique.

Par contre, la fuchsine, entre autres dérivés aminés, a les propriétés d'un composé normal. On trouve, pour elle,  $\chi_m = -2300.10^{-7}$  (théorie 2258,5), valeur très éloignée du chiffre  $-2043,5.10^{-7}$  correspondant à la forme quinonique.

*Phénomènes de chromo-isomérisie.* — L'analyse magnétique permet enfin de préciser la structure des sels métalliques de diverses couleurs dérivés des phénols nitrés, halogénés, etc. Les formes incolores de ces sels se comportent comme des phénates normaux, tandis que les variétés colorées ont exactement les propriétés des tautomères quinoniques, beaucoup moins diamagnétiques.

Entre autres exemples, je citerai deux sels d'argent, tautomères, blanc et rouge, du 2.4.6.tribromophénol. Pour la variété blanche, phénolique,  $\chi_m = -1861.10^{-7}$  ; par contre, pour la variété rouge, quinonique, on a  $\chi_m = -1560.10^{-7}$ .

*Conclusion.* — Les exemples précédents, qui m'ont déjà apparu comme susceptibles de généralisation, semblent montrer que l'existence d'une coloration marquée est presque toujours corrélative d'une structure quinonique, au moins dans les corps à fonction oxygénée. Souvent, d'ailleurs, la forme quinonique est accompagnée du tautomère phénolique, surtout à froid, quand la substance n'est pas encore fort colorée.

Par contre, dans les matières aminées, correspondant aux types précédemment étudiés, où l'azote n'entre pas comme élément constitutif d'une chaîne fermée, il ne semble pas exister de tautomère quinonique, dans les conditions ordinaires.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Effets chimiques des rayons ultraviolets sur les corps gazeux. Actions de polymérisation.* Note de MM. DANIEL BERTHELOT et HENRI GAUDECHON, présentée par M. Jungfleisch.

Les actions chimiques des rayons ultraviolets, reconnues depuis longtemps par la photographie, peuvent être produites aujourd'hui avec une grande intensité au moyen des lampes en quartz à vapeur de mercure.

Nous avons employé, soit une lampe Heræus de 110 volts consommant

2,5 ampères en régime normal et dont l'arc avait 4<sup>cm</sup> de long, soit une lampe Westinghouse de 220 volts, consommant de 5 à 6 ampères et dont l'arc avait de 4<sup>cm</sup> à 6<sup>cm</sup> de long. Les gaz soigneusement desséchés, soumis aux rayons, étaient enfermés dans des tubes en quartz d'environ 0<sup>mm</sup>,6 d'épaisseur. La pression était voisine de 75<sup>cm</sup>.

Dans ces conditions, les gaz s'ionisent et deviennent conducteurs, et il se produit des effets chimiques remarquables.

Nous décrirons aujourd'hui les actions de polymérisation.

POLYMERISATION DE L'ACÉTYLÈNE. — 1° *Acétylène seul*. — Tube soumis à l'action de la lampe à 110 volts durant 1 heure à 2<sup>cm</sup> de distance, 1 heure à 5<sup>cm</sup>, 1 heure à 8<sup>cm</sup>. Volume initial : 2<sup>cm</sup><sup>3</sup>,60; volume final : 2<sup>cm</sup><sup>3</sup>,18. Contraction : 16 pour 100. Au bout de quelques instants, on voit apparaître un brouillard dans le tube, puis, se déposer à la surface du mercure et sur les parois du tube une couche solide, d'épaisseur progressivement croissante, qui présente les colorations des lames minces. L'action chimique, d'abord très rapide, se ralentit bientôt, par suite de la non-transparence de ce dépôt aux rayons ultraviolets.

Ce précipité est de couleur jaune faune, et présente l'odeur spéciale des polymères de l'acétylène obtenus par l'action de l'effluve sur ce gaz.

Il n'y a pas de benzine liquide. Le gaz résiduel est entièrement absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal. Il y a donc eu polymérisation sans décomposition.

L'action chimique précédente, comme celles qui sont liées à l'ionisation des gaz, est favorisée par la diminution de pression qui rend les gaz meilleurs conducteurs. Elle l'est également par l'adjonction d'un gaz inerte, qui diminue la tension propre du gaz actif dans le mélange.

2° *Acétylène et hydrogène*. — Même exposition que dans l'expérience précédente. Volume initial : 1<sup>cm</sup><sup>3</sup>,82 composé de 0<sup>cm</sup><sup>3</sup>,97 C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> + 0<sup>cm</sup><sup>3</sup>,85 H<sup>2</sup>. Volume final : 1<sup>cm</sup><sup>3</sup>,49 composé de 0<sup>cm</sup><sup>3</sup>,65 C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> + 0<sup>cm</sup><sup>3</sup>,84 H<sup>2</sup>.

L'écart entre 0<sup>cm</sup><sup>3</sup>,85 et 0<sup>cm</sup><sup>3</sup>,84 étant de l'ordre des erreurs de mesure, on voit que tout l'hydrogène se retrouve à l'état libre. Il a donc joué le rôle de gaz inerte. Mais la tension propre de l'acétylène étant environ la moitié de celle de l'expérience précédente, la contraction a passé de 16 pour 100 à 33 pour 100, c'est-à-dire a sensiblement doublé. Les parois sont tapissées du dépôt jaune.

3° *Mélange d'acétylène et d'azote*. — Tube soumis 4 heures 30 minutes à l'action de la lampe 110 volts, à une distance moyenne de 5<sup>cm</sup>. Volume



initial  $3^{\text{cm}^3}$ , 14, composé de  $1^{\text{cm}^3}$ , 68  $\text{C}^2\text{H}^2 + 1^{\text{cm}^3}$ , 46  $\text{Az}^2$ . Volume final  $2^{\text{cm}^3}$ , 72, composé de  $1^{\text{cm}^3}$ , 26  $\text{C}^2\text{H}^2 + 1^{\text{cm}^3}$ , 46  $\text{Az}^2$ . L'azote primitif se retrouve intact; il n'y a pas eu d'acide cyanhydrique formé.

L'acétylène n'est pas modifié, mais son volume est diminué des  $0^{\text{cm}^3}$ , 42 qui correspondent au polymère jaune déposé sur les parois; sa contraction a été de 25 pour 100.

POLYMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE. — 1° *Éthylène seul*. — Tube soumis à l'action de la lampe de 220 volts à  $4^{\text{cm}}$  de distance, durant 2 heures. Volume initial  $2^{\text{cm}^3}$ , 72; volume final  $2^{\text{cm}^3}$ , 42. Contraction 11 pour 100. Une partie du gaz résiduel est analysée par combustion, puis par addition de potasse et de pyrogallol.

	Gaz total.	$\text{CO}^2$ formé.	Contraction.	O consommé.	Résidu.
Observé . . . . .	$1^{\text{cm}^3}$ , 25	$2^{\text{cm}^3}$ , 48	$2^{\text{cm}^3}$ , 50	$3^{\text{cm}^3}$ , 74	0,01
Calculé pour $\text{C}^2\text{H}^4$ .	$1^{\text{cm}^3}$ , 24	$2^{\text{cm}^3}$ , 48	$2^{\text{cm}^3}$ , 48	$3^{\text{cm}^3}$ , 72	0,00

Le gaz résiduel est donc de l'éthylène pur. Il s'est formé un polymère liquide cireux, qui exhale une odeur de graisse rance, et bout un peu au-dessus de  $100^\circ$ . C'est un corps qui rappelle le caprylène ou les corps homologues obtenus dans la décomposition pyrogénée des cires.

Dans une autre expérience, après 3 heures d'exposition à  $5^{\text{cm}}$  environ de distance de la lampe de 110 volts, l'éthylène s'est contracté de 13 pour 100 avec formation du même polymère. Le gaz résiduel, analysé comme précédemment, est de l'éthylène pur.

La facilité et la simplicité de cette réaction déterminée par les rayons ultraviolets contraste avec les résultats négatifs antérieurs de Goriainoff et Boutleroff qui déclarent dans leur *Mémoire Sur les polyolènes*: « Nous avons cherché à polymériser l'éthylène, mais sans y réussir » (*Ann. der Chem.*, t. CLXIX, 1873, p. 147).

2° *Mélange d'éthylène et d'acétylène*. — Tube soumis durant 2 heures au rayonnement de la lampe à 220 volts, à  $4^{\text{cm}}$  de distance. Volume initial  $3^{\text{cm}^3}$ , 22, composé de  $1^{\text{cm}^3}$ , 52  $\text{C}^2\text{H}^2 + 1^{\text{cm}^3}$ , 70  $\text{C}^2\text{H}^4$ . Volume final  $2^{\text{cm}^3}$ , 36. Contraction 26 pour 100.

Le tube de quartz est tapissé d'un revêtement solide jaune fauve, d'aspect identique au polymère de l'acétylène, et, en plus, d'un enduit gras entraînable par la chaleur au-dessus de  $100^\circ$ , sous forme de vapeurs lourdes d'odeur rance et semblable au produit de condensation donné par l'éthylène seul.

POLYMÉRISATION DU CYANOGENE. FORMATION DU PARACYANOGENE. — 1° *Cya-*

*nogène seul.* — Tube soumis à l'action de la lampe 110 volts, 1 heure 30 minutes à 2<sup>cm</sup> de distance, 1 heure 30 minutes à 5<sup>cm</sup>, 1 heure 30 minutes à 8<sup>cm</sup>. Volume initial 1<sup>cm³</sup>, 94. Volume final 1<sup>cm³</sup>, 58. Contraction 18,5 pour 100. Au bout de quelques secondes, on voit se précipiter sur les parois du tube un dépôt solide, de couleur marron, qui représente du paracyanogène; cet écran ralentit, puis arrête l'action ultérieure des rayons ultraviolets. Le gaz résiduel est entièrement absorbable par la potasse; il représente du cyanogène pur, sans azote; le dépôt solide est entièrement soluble dans la potasse, et ne contient par suite pas de carbone libre.

2° *Mélange de cyanogène et d'acétylène.* — Tube exposé à la lampe de 110 volts, 1 heure à 3<sup>cm</sup> de distance, puis 2 heures à 8<sup>cm</sup> environ. Volume initial 3<sup>cm³</sup>, 82, composé de 2<sup>cm³</sup>, 14 C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> + 1<sup>cm³</sup>, 68 CAz. Volume final 3<sup>cm³</sup>, 37, composé de 1<sup>cm³</sup>, 99 C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> + 1<sup>cm³</sup>, 38 CAz. L'analyse a été faite par combustion, puis addition de potasse et de pyrogallol.

La surface du tube est couverte d'un dépôt jaune brun, mélange de paracyanogène et d'acétylène condensés qui, dans l'expérience précédente, répond à la composition C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> + 2C<sup>2</sup>Az<sup>2</sup>. Ce dépôt, chauffé, dégage du cyanogène pur.

POLYMÉRISATION DE L'OXYGÈNE. FORMATION D'OZONE. — Tube soumis au rayonnement de la lampe 110 volts, dans les mêmes conditions que le cyanogène seul. Volume initial 2<sup>cm³</sup>, 93. Volume final 2<sup>cm³</sup>, 88. Contraction 1,7 pour 100. Le mercure est fortement oxydé à la surface.

Dans une seconde expérience le tube a été placé à 2<sup>cm</sup> de distance de la lampe 220 volts durant 3 heures. La contraction a été 2,8 pour 100. Le gaz contenu dans le tube oxyde une lame d'argent et répand une forte odeur d'ozone.

La formation d'ozone par les rayons ultraviolets se fait en proportion assez faible, ce qui explique qu'elle ait été niée récemment par certains observateurs; d'après ce qui précède, elle n'est cependant pas douteuse.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature colloïdale des acides chromopolysulfuriques.* Note (1) de M. **PABLO-MARTINEZ STRONG**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Il y a quelques années, le professeur Recoura se consacra à l'étude des composés complexes du chrome et arriva à isoler diverses combinaisons

---

(1) Présentée dans la séance du 2 mai 1910.



sulfuriques dans lesquelles l'acide sulfurique se trouve dissimulé. Ces composés ont la propriété, quand ils sont en dissolution aqueuse, de précipiter les dissolutions de la plupart des sels métalliques, même des alcalins.

Ces investigations classiques ont été le point de départ pour mes expériences et j'ai pu confirmer dans celles-ci ses conclusions.

Frappé par l'aspect uniforme de tous les précipités obtenus en traitant les solutions des sels métalliques par dissolutions des acides chromopolysulfuriques, j'ai songé qu'on pourrait avoir affaire à des matières colloïdales, et alors ce ne seraient pas les acides chromopolysulfuriques les agents précipitants, mais bien les sels, qui seraient alors des réactifs de ces acides.

Cette idée est confirmée par le fait que les acides chromopolysulfuriques présentent, en outre, d'autres caractères propres aux corps colloïdaux, celui d'être précipités ou mieux, coagulés par les acides minéraux et par la chaleur.

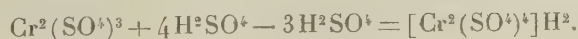
Pour démontrer la nature colloïdale des acides chromopolysulfuriques et de l'hydrate sulfochromique, j'ai étudié leurs dissolutions aqueuses en employant l'ultramicroscope de Cotton et Mouton, d'après la technique suivie par ces auteurs. J'ai remarqué la présence de particules brillantes et nombreuses, animées de mouvements browniens caractéristiques, et ainsi j'ai prouvé que ce sont des colloïdes; de plus, le fait que ces dissolutions ne précipitent pas par l'ammoniaque conduit à considérer comme des colloïdes négatifs les acides chromopolysulfuriques et l'hydrate sulfochromique de Recoura, corps que j'ai préparé très facilement suivant les méthodes de ce savant.

Les expériences de J. Duclaux nous ont appris que les colloïdes préparés chimiquement ne sont stables que si le liquide intermicellaire contient des ions en relations chimiques avec les radicaux constitutifs du granule.

Dans le cas qui nous occupe, après coagulation des solutions des acides chromopolysulfuriques par les solutions des sels métalliques, il reste libres, dans le liquide,  $3^{\text{mol}}$ ,  $4^{\text{mol}}$  ou  $5^{\text{mol}}$  d'acide sulfurique, selon le cas. On ignore si cet acide sulfurique est mis en liberté quand on ajoute la solution métallique, ou s'il reste libre par le seul fait de la dissolution de l'acide chromopolysulfurique, ou si, au contraire, il était déjà séparé dans le composé solide complexe.

M. Wyruboff se déclare partisan de cette dernière hypothèse. Mais, tenant compte des relations existant entre la composition du liquide intermicellaire et celle du granule, je crois que rien ne s'oppose à ce que, au moment de la dissolution, l'acide sulfurique reste libre, de telle sorte que le liquide intermicellaire pourrait contenir l'acide sulfurique, et le granule serait formé par un corps coagulable de la formule  $[\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^4]\text{H}_2$ , commun aux trois acides chromopolysulfuriques, comme on peut le voir par les équations suivantes :

Acide chromotétrasulfurique :



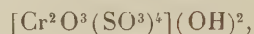
Acide chromopentasulfurique :



Acide chromohexasulfurique :



On remarque que le corps constitutif du granule, semblable pour les trois acides complexes, a la même formule que l'hydrate sulfochromique  $[\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^4](\text{OH})^2$ , qu'on obtient en chauffant de 140° à 150° les trois acides chromopolysulfuriques, qui perdent dans ces conditions 3<sup>mol</sup>, 4<sup>mol</sup> ou 5<sup>mol</sup> d'acide sulfurique, selon l'acide, de la même manière que par le simple fait de la dissolution, 3<sup>mol</sup>, 4<sup>mol</sup> ou 5<sup>mol</sup> d'acide sulfurique se séparent, laissant dans les deux cas, comme produit actif final, le complexe



appelé *hydrate sulfochromique*, que je regarde comme le corps fondamental constitutif du granule et qui est, pour ainsi dire, le squelette des acides chromopolysulfuriques.

Au cours des expériences, j'eus l'occasion d'observer le retour du sulfate de chrome vert au sulfate violet cristallisé.

Les dissolutions, renfermant des proportions de sulfate de chrome vert et d'acide sulfurique, qui servent dans la préparation des acides chromopolysulfuriques et concentrées par chauffage au bain-marie, donnent, quand on les abandonne à la température ordinaire pendant 3 ou 4 jours, des cristaux octaédriques de sulfate violet de chrome, ce qu'on ne peut pas obtenir par le simple chauffage, et refroidissement d'une solution de sulfate vert de chrome dans l'eau, sans y ajouter de l'acide sulfurique.

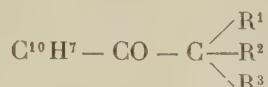
On peut supposer que cela est dû à l'action hydratante de l'acide sulfurique dilué, qui déterminerait le passage du sulfate vert au sulfate violet de chrome.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques trialcoylacétonaphtones et leur dédoublement par l'amidure de sodium*. Note de M. V. VOLMAR, présentée par M. A. Haller.

MM. Haller et Bauer, en faisant réagir les iodures alcooliques sur les acétophénonés sodées, ont obtenu des mono-, di- et trialcoylacétophénonés (*Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 70). En traitant ces trialcoylacétophénonés par l'amidure de sodium, ils ont opéré leur dédoublement en benzène et amides trialcoylacétiques (*Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 127). Nous



nous sommes proposé de préparer des cétones de la forme



et de leur appliquer la même réaction.

Nous avons préparé les méthylnaphtylcétones  $\alpha$  et  $\beta$  par la méthode indiquée par M. Rousset (*Bull.*, 3<sup>e</sup> série, t. XV, p. 58). Ces cétones ont ensuite été traitées de la façon suivante :

20<sup>g</sup> de cétone ont été dissous dans 70<sup>g</sup> de benzène sec et additionnés de la quantité théorique d'amidure de sodium finement pulvérisé; le mélange a été chauffé au bain-marie jusqu'à ce que l'amidure eut complètement disparu; l'ammoniaque qui se dégage a été recueilli et dosé pour suivre la marche de la réaction. On fait ensuite tomber goutte à goutte dans le liquide brun, très hygroscopique, ainsi obtenu, de l'iodure alcoolique en léger excès et l'on continue à chauffer 3 heures au bain-marie. On constate la formation d'un précipité blanc plus ou moins abondant d'iodure de sodium. Le produit obtenu est ensuite traité par l'eau, décanté, lavé, séché et distillé. On obtient ainsi un mélange de cétones substituées contenant encore de petites quantités du produit primitif n'ayant pas réagi. La séparation de ces corps a été parfois pénible : quand l'une des cétones seule donne un picrate, il est facile de faire la séparation; quand toutes les cétones se combinent à l'acide picrique, on sépare les picrates par cristallisation dans l'alcool; quand on se trouve en présence de cétones cristallisées, on les sépare par cristallisations fractionnées.

Les monométhylacétonaphtones  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{COCH}^2\text{CH}^3$ , les diméthylacétonaphtones  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{COCH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \text{---} \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ , avaient déjà été préparées par M. Rousset au moyen de la réaction de Friedel et Crafts et les constantes que nous avons trouvées pour ces cétones et leurs oximes correspondent à celles qu'il avait indiquées.

La triméthylacétonaphtone  $\alpha$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \text{---} \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ , obtenue par trois méthylations

successives de l'acétonaphtone  $\alpha$ , se présente sous forme de cristaux blancs, fondant à 73°-74° et bouillant à 184°-186° sous 19<sup>mm</sup>. Traitée par l'acide picrique en solution alcoolique, même très concentrée, elle ne donne pas de picrate; l'oxime obtenue péniblement en chauffant la cétone avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'oxyde de zinc en présence d'alcool, se présente sous forme d'aiguilles blanches fondant à 198°-199°.

La triméthylacétonaphtone  $\beta$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CO} - \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \text{---} \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ , obtenue par méthylation

de l'acétonaphtone  $\beta$ , est une huile épaisse, à peine colorée, bouillant à  $184^{\circ}$ - $186^{\circ}$  sous  $16^{\text{mm}}$ . Le picrate, en aiguilles jaunes, fond à  $74^{\circ}$ - $75^{\circ}$ . L'oxime, obtenue au moyen du réactif de Crismer, est en aiguilles blanches fondant à  $193^{\circ}$ - $194^{\circ}$ .

La diméthyléthylacétonaphtone  $\alpha$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ , obtenue en méthylant

deux fois et éthylant une fois l'acétonaphtone  $\alpha$ , est une huile, légèrement jaune, bouillant à  $185^{\circ}$ - $187^{\circ}$  sous  $14^{\text{mm}}$ , ne donnant pas de picrate. L'oxime, obtenue au moyen du réactif de Crismer, est en aiguilles blanches fondant à  $171^{\circ}$ - $172^{\circ}$ .

La diméthyléthylacétonaphtone  $\beta$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^7 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ , obtenue en méthylant

deux fois et éthylant une fois l'acétonaphtone  $\beta$ , est une huile peu colorée, bouillant à  $187^{\circ}$ - $189^{\circ}$  sous  $14^{\text{mm}}$ , ne donnant pas de picrate. L'oxime, obtenue au moyen du réactif de Crismer, est en aiguilles blanches fondant à  $183^{\circ}$ - $184^{\circ}$ .

Les deux triméthylacétonaphtones et les deux diméthyléthylacétonaphtones ainsi obtenues ont ensuite été traitées par l'amidure de sodium de la façon suivante :

$6^{\text{g}}$  de cétone ont été dissous dans  $40^{\text{g}}$  de benzène ou de toluène secs et additionnés d'amidure de sodium finement pulvérisé en léger excès; le mélange a été maintenu 6 heures environ à l'ébullition; pendant cette opération il ne s'est pas dégagé d'ammoniaque. Après refroidissement le produit a été traité par l'eau et décanté. La liqueur alcaline a été acidulée par de l'acide chlorhydrique jusqu'à acidité franche, puis épuisée à l'éther. La solution benzénique a été privée de benzène par distillation au bain-marie, puis le résidu a été rectifié dans le vide.

La triméthylacétonaphtone  $\alpha$  ainsi traitée ne s'est pas coupée intégralement, même après 10 heures de chauffage au sein du toluène; en partant de  $6^{\text{g}}$  de cétone, nous avons obtenu  $15,6$  d'amide pivalique  $(\text{CH}^3)^3 - \text{C} - \text{CONH}^2$  fondant à  $154^{\circ}$  et  $2^{\text{g}}$  de naphthaline fondant à  $80^{\circ}$ , après sublimation. Nous avons retrouvé  $2^{\text{g}}$  de cétone n'ayant pas réagi.

Avec la diméthyléthylacétonaphtone  $\alpha$  ( $6^{\text{g}}$ ), la réaction a été également incomplète; nous avons obtenu  $15$  d'amide diméthyléthylacétique  $\begin{array}{l} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \text{C} - \text{CONH}^2$  fondant à  $103^{\circ}$ - $104^{\circ}$  et  $15,8$  de naphthaline fondant à  $80^{\circ}$ . Il a été retrouvé, en outre,  $2^{\text{g}}$  de cétone n'ayant pas réagi.

Avec la triméthylacétonaphtone  $\beta$  ( $6^{\text{g}}$ ), la coupure a été presque intégrale, mais elle s'est produite surtout en sens inverse; nous n'avons obtenu que de petites quantités d'amide pivalique et de naphthaline, mais en revanche il s'est formé une notable quantité d'amide naphtoïque qui d'ailleurs a été en partie saponifiée par la soude naissante; nous avons obtenu  $15$  d'amide  $\beta$ -naphtoïque fondant à  $192^{\circ}$ - $193^{\circ}$  et  $15,2$  d'acide



$\beta$ -naphtoïque fondant à 178°-179°. A côté de l'amide  $\beta$ -naphtoïque, il a dû se former un carbure gras gazeux  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CH}_3$  que nous n'avons pas recueilli.

Avec la diméthyléthylacétonaphtone  $\beta$  (65), la coupure s'est faite comme dans le cas précédent; nous avons obtenu 08,6 d'amide  $\beta$ -naphtoïque fondant à 192°-193° et 18,5 d'acide  $\beta$ -naphtoïque fondant à 178°-179°. Il s'est toutefois produit également de petites quantités d'amide diméthyléthylacétique et de naphthaline. Nous n'avons pas pu isoler le carbure gras correspondant  $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{C}^2\text{H}_5$ .

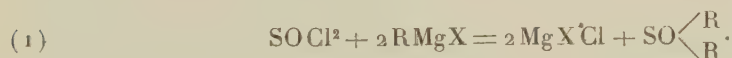
En résumé, les trialcoylacétonaphtones, traitées par l'amidure de sodium, nous ont donné une réaction de dédoublement; avec les isomères  $\alpha$ , ce dédoublement s'est produit comme dans le cas des trialcoylacétophénones, tandis qu'avec les isomères  $\beta$ , il s'est produit surtout en sens inverse. Ces résultats sont d'accord avec ceux qu'avait déjà obtenus M<sup>lle</sup> Lucas en partant des phénylnaphtylcétones (*Ann. de Phys. et Chim.*, 8<sup>e</sup> série, t. XVII, p. 137).

Nous nous proposons de continuer ces recherches.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de thionyle sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes.* Note de MM. V. GRIGNARD et L. ZORN, présentée par M. A. Haller.

La courte Note que vient de publier M. Strecker (1) sur ce sujet nous oblige à faire connaître les résultats encore incomplets de recherches que nous avons commencées il y a plusieurs années déjà, dans la même voie, et que des circonstances indépendantes de notre volonté nous ont obligés d'interrompre.

On pouvait prévoir *a priori* pour le chlorure de thionyle deux modes de réaction. Le plus simple consiste dans la substitution des 2<sup>at</sup> de chlore par deux radicaux organiques, pour donner des sulfinones :



Ou bien la réaction va plus loin, parallèlement à celle du phosgène, étudiée par l'un de nous (2), de la manière suivante :

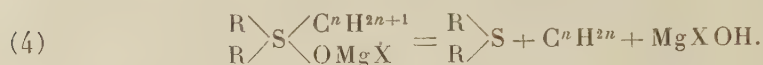


conduisant ainsi, par hydrolyse, à des hydrates de sulfines  $\text{R}^3\text{S} \cdot \text{OH}$ .

(1) *D. ch. Ges.*, 1910, p. 1133.

(2) GRIGNARD, *Comptes rendus*, 1903, t. CXXXVI, p. 815.

En fait, la première réaction paraît se passer seule avec les organomagnésiens aromatiques, tandis que la seconde semble intervenir, au moins partiellement, avec les organomagnésiens aliphatiques. Seulement, dans ce dernier cas, le complexe sulfonium qui prend naissance n'est pas stable et il peut se dédoubler de deux manières :



On obtient ainsi un sulfure organique à côté d'un alcool ou d'un hydrocarbure éthylénique. L'organomagnésien fonctionne, en somme, comme agent de réduction de la sulfinone primitivement formée d'après la réaction (1).

Voici, en effet, les résultats fournis par l'expérience :

I. Si l'on fait tomber peu à peu 1<sup>mol</sup> de chlorure de thionyle dans 3<sup>mol</sup> de bromure d'isoamylmagnésium, on observe une vive réaction, et la solution se partage en deux couches. Après décomposition sur la glace, la solution étherée fournit la *diisoamylsulfinone*, bouillant à 148° sous 12<sup>mm</sup> et cristallisant immédiatement en aiguilles fusibles à 37° (rendement 50 pour 100).

On isole à côté, dans les portions inférieures, du *sulfure d'isoamyle*, bouillant à 98°-100° sous 14<sup>mm</sup> (14 pour 100), et de l'*alcool amylique* en quantité beaucoup trop forte pour que sa présence puisse s'expliquer par l'oxydation accidentelle de l'organomagnésien. Nous n'avons pas réussi à déceler dans les eaux mères l'existence d'un hydrate de sulfine, soit à l'état de base libre, soit sous forme de sel.

Pour vérifier que la formation du sulfure organique est due à l'action subséquente de l'organomagnésien sur la sulfinone, nous avons fait réagir 1<sup>mol</sup> de diisoamylsulfinone sur 1<sup>mol</sup> de bromure d'isoamylmagnésium.

La réaction est peu vive ; on l'abandonne 12 heures à elle-même, puis on décompose sur la glace. On retrouve environ les deux tiers de la sulfinone et, au lieu de l'hydrate de sulfine, du sulfure d'isoamyle et de l'alcool amylique, comme précédemment.

La première réaction paraît donc bien se conformer aux équations (2) et (3).

Si l'on opère avec le bromure d'éthylmagnésium, on constate qu'il se dégage un gaz fixant le brome, vraisemblablement de l'éthylène, et l'on ne réussit pas à isoler autre chose qu'une quantité relativement faible de *sulfure d'éthyle*. La réaction paraît donc être, dans ce cas, très incomplète et obéir aux équations (2) et (4).

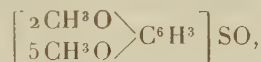


II. Avec les organomagnésiens aromatiques, on n'observe plus que la réaction (1).

Le bromure de phénylmagnésium nous a donné, comme à Strecker, la *diphénylsulfinone* qui bout à 206°-208° (corr.) sous 13<sup>mm</sup>, et fond à 70° après recristallisation dans l'éther (rendement 59 pour 100).

Le *p*-bromanisol-magnésium conduit, avec un rendement médiocre, à la *p-p'*-*dianisylsulfinone*  $\text{CH}_3\text{O} - (\text{C}_6\text{H}_4)^2\text{SO}$ , qui fond, après recristallisation dans l'alcool méthylique aqueux, à 96°, comme celle de constitution incertaine, obtenue par Loth et Michaelis (1) en oxydant le thioanisol que leur fournit l'action du chlorure de thionyle sur l'anisol, en présence de  $\text{AlCl}_3$ .

Enfin le magnésien de la bromodiméthylhydroquinone nous a donné, avec un mauvais rendement, la *bis* (*diméthoxy-2.5-phényl*) *sulfinone*



encore inconnue, qui se dépose de l'alcool méthylique en glomérules de petits cristaux, fusibles à 124°-125°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les éthers chloranthraniliques et sur leur condensation avec le nitrosobenzène*. Note de M. P. FREUNDLER, présentée par M. A. Haller.

L'un des procédés qui m'ont permis d'accéder aux acides azoïques ortho-substitués et aux oxy-indazols correspondants, consistait à condenser le chloro-5-anthranilate de méthyle avec le nitrosobenzène (2). J'ai amélioré considérablement cette méthode en chlorurant directement l'anthranilate de méthyle, et en effectuant la condensation à froid :

I. Une solution d'anthranilate de méthyle (100<sup>g</sup>) dans l'acide acétique (250<sup>g</sup>) additionné d'acide chlorhydrique concentré (300<sup>g</sup>), est soumise à l'action d'un courant lent de chlore ( $1\text{mol} \frac{1}{10}$ ); on agit constamment et l'on maintient la température vers 15°; l'absorption est intégrale. La masse qui contient quelques cristaux est versée dans 5<sup>l</sup> d'eau, ce qui provoque la précipitation du *dérivé dichloré-3.5* formé (20<sup>g</sup>-25<sup>g</sup>); on essore et l'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique dilué; aiguilles fusibles à 63°-64°, insolubles dans l'acide chlorhydrique. Les eaux mères, sursaturées par le carbonate

(1) *D. ch. Ges.*, 1894, p. 2540.

(2) *Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 909.

de soude, fournissent un précipité pâteux, constitué par un mélange d'anthranilate de méthyle et de son *dérivé chloré-5*; ce dernier est purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique dilué, et fond à 76°. On en obtient environ 50<sup>s</sup> de premier jet. Les eaux mères sont ensuite évaporées, et le résidu soumis à une nouvelle chloruration.

En aucun cas, je n'ai pu limiter la réaction à la formation exclusive du monochloré; il ne paraît pas y avoir de saponification au cours de la chloruration.

II. La condensation du nitrosobenzène avec le chloranthranilate de méthyle fournit, en azoïque pur, un rendement de 10 pour 100 quand on opère à chaud (*loc. cit.*), et un rendement de 30 pour 100 lorsqu'on opère à la température ordinaire. L'acide chlorobenzène-azobenzoiïque formé peut être purifié facilement par l'intermédiaire de son *sel de baryum* qui est très peu soluble dans l'eau (paillettes jaunes, hydratées, ou rouges, anhydres).

La réaction précédente fournit en outre un *produit jaune*, mordoré, fusible à 137° après dessiccation, et de l'azoxybenzène. Ce produit jaune, qui se sépare au bout de quelques jours de la solution acétique de nitrosé et d'éther chloré, répond à la formule  $C^{14}H^{11}Az^2O^3Cl$ ; il diffère donc de l'éther chlorobenzène-azobenzoiïque par 1<sup>at</sup> d'oxygène en plus. Sa formation est représentée par l'équation



En effet, les quantités respectives d'azoxybenzène et du corps jaune sont sensiblement équimoléculaires; de plus, si l'on emploie molécules égales de nitrosé et d'éther chloré, on retrouve, à la fin de la réaction, un excès de ce dernier ou de l'acide correspondant.

Le corps jaune est une base faible; il forme avec les acides minéraux concentrés des sels bien cristallisés, rouge sang, dissociables totalement par l'éther en solution diluée; chauffé avec de l'anhydride acétique, il fournit un *dérivé acétylé*, en aiguilles bronzées fusibles à 124°-125°, insolubles dans les acides. Il renferme un groupement éther-sel, car il est insoluble dans les alcalis dilués, mais la soude alcoolique tiède le saponifie facilement en donnant un *acide brun-jaune*. Si l'on traite la solution alcoolique-alcaline de ce dernier par la poudre de zinc, on la décolore complètement; mais la liqueur filtrée devient peu à peu rouge au contact de l'air et elle réduit instantanément l'oxyde jaune de mercure; elle renferme alors un *acide rouge*. Cette réaction est caractéristique d'un hydrazoïque, et elle implique l'existence d'une chaîne = Az — Az = dans le corps primitif. D'autre part, les chlorures d'acétyle et de benzoyle réagissent sur ce dernier en solution pyridique en donnant naissance à des *dérivés acidylés rouges*; le *dérivé benzoylé*,  $C^{14}H^{10}Az^2O^3Cl.CO.C^6H^5$ , cristallise en paillettes rouges fusibles à 166° et possède également un groupement azoïque réductible par la poudre de zinc en solution alcaline.

D'autre part, ni l'acide dibromo-3.5-anthranilique, ni l'éther dichloré-3.5 ne four-

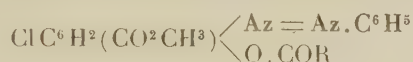


nissent de produit analogue, tandis qu'on en obtient un avec l'anthranilate de méthyle. La réaction en question ne peut donc avoir lieu que si la position ortho, par rapport au groupement  $AzH^2$ , est libre.

Il résulte de ce qui précède que deux formules seulement rendent bien compte de la formation et des propriétés du composé  $C^{14}H^{14}Az^2O^3Cl$ . Ce sont :



Le dérivé acétylé brun serait substitué à l'azote, tandis que les dérivés acétylés rouges auraient la constitution



Je montrerai prochainement que l'étude de la réduction complète de ces corps confirme les formules précédentes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des agents déshydratants sur quelques  $\alpha$ -glycols.*

Note de M. M. Tiffeneau, présentée par M. A. Haller.

I. Dans la première partie de cette Note, j'ai eu surtout en vue la préparation régulière des acétates vinyliques  $RR'C = \text{CHO}(\text{CO} - \text{CH}^3)$ . Ces acétates, et les alcools vinyliques correspondants, n'avaient été obtenus jusqu'ici, par M. Daufresne et moi <sup>(1)</sup>, que par une réaction transpositrice assez complexe qui se produit au cours de l'action de l'acétate de potasse en solution alcoolique sur les dibromures allyliques. C'est ainsi qu'avec le dibromure d'estragol, nous avons pu obtenir l'alcool méthylanisylvinylique  $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{C}(\text{CH}^3) = \text{CHOH}$ . Les réactions qui conduisent à cet alcool peuvent s'interpréter par une élimination de  $\text{HBr}$ , analogue à celle de  $\text{HI}$ , démontrée depuis, par moi, au cours des transpositions phényliques des iodhydrines aromatiques <sup>(2)</sup>.

Avec le dibromure d'estragol qui se transforme tout d'abord en acéto-

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 924.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. II, p. 1205.





action de 2<sup>mol</sup> de  $\text{MgICH}_3$ . Ce glycol a été chauffé à feu nu pendant 12 heures avec un excès d'anhydride acétique; on obtient ainsi 40 pour 100 environ d'acétate de l'alcool méthylanisylvinyle bouillant à 167°-168° sous 16<sup>mm</sup> et à 288°-289° à la pression ordinaire.

Cet acétate est facilement saponifié par chauffage au bain-marie avec de l'eau de baryte; l'alcool méthylanisylvinyle cristallise spontanément par refroidissement de la solution aqueuse; il fond à 79°.

2. *Action de l'anhydride acétique sur le diméthylglycol dissymétrique*



Ce glycol a été chauffé pendant 6 heures avec trois fois son poids d'anhydride acétique additionné d'acétate de soude sec; on obtient 90 pour 100 de diacétate bouillant à 190°-191° et 10 pour 100 seulement d'acétate vinyle bouillant à 120°-125°; cet acétate fixe le brome; il se transforme immédiatement par saponification, même à froid, en aldéhyde isobutylique.

3. *Action de l'anhydride acétique sur le diphénylglycol dissymétrique*



Dans cette réaction, on obtient tantôt le diacétate fusible à 144°, tantôt l'acétate vinyle fusible à 59°; ce dernier s'obtient également dans l'action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde diphénylacétique; mais il ne s'ensuit pas que cet aldéhyde soit, comme le pense Michael <sup>(1)</sup>, un alcool vinyle; j'ai pu, en effet, le transformer presque quantitativement en acide correspondant par oxydation argentique; enfin son point d'ébullition correspond bien à l'aldéhyde diphénylacétique et non au vinyle.

Il ne m'a pas été possible d'isoler l'alcool vinyle par saponification de son acétate; il semble que la stabilité des alcools vinyliques  $\text{RR}' = \text{C} = \text{CHOH}$  dépende non seulement, comme le pensait Bouveault <sup>(2)</sup>, du caractère électronégatif des radicaux carbonés substituants, mais encore de leur dissymétrie.

II. Je me suis occupé de l'action des déshydratants sur les  $\alpha$ -glycols bisecondaires et spécialement sur le glycol de l'anéthol. Balbiano <sup>(3)</sup> a prétendu que la déshydratation de ce glycol fournit l'aldéhyde méthoxyhydrocinnamique et non l'acétone anisique comme nous l'avions signalé, M. Daufresne et moi <sup>(4)</sup>; mes nouveaux essais me permettent de confirmer complètement nos conclusions antérieures. La réaction doit donc s'écrire



(1) MICHAEL, *Liebigs Annalen*, 1908.

(2) BOUVEAULT, *Bul. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. V, p. 396.

(3) BALBIANO, *R. d. R. Ac. Lincei*, 5<sup>e</sup> série, t. XVI (1), p. 477.

(4) TIFFENEAU et DAUFRESNE, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1354.

30<sup>g</sup> de glycol de l'anéthol fusible à 61° et préparé suivant la méthode de Balbiano sont chauffés avec 150<sup>cm³</sup> d'acide sulfurique à 20 pour 100. On obtient ainsi 22<sup>g</sup> d'un produit bouillant à 142° sous 15<sup>mm</sup>, entièrement combinable au bisulfite de soude et constitué uniquement par l'acétone anisique. Cette acétone ne colore pas le réactif de Schiff et ne réduit pas l'azotate d'argent ammoniacal.

M. Balbiano ayant basé son opinion sur la seule réaction d'Angeli Rimini, il faut conclure que ce réactif ne saurait avoir aucune valeur pour la diagnose des aldéhydes. Il n'est qu'une méthode vraiment rigoureuse pour caractériser les aldéhydes, c'est la transformation de ceux-ci en acides correspondants; l'oxydation argentique effectuée dans les conditions indiquées par Delépine (¹) constitue le réactif de choix. L'azotate d'argent ammoniacal est sans doute un réactif plus rapide; mais, quand il donne des résultats positifs, il faut toujours ultérieurement isoler l'acide, car ce réactif pourrait oxyder aussi les alcools acétones. Quant au bisulfite de soude et au réactif de Schiff, il faut être très réservé dans les conclusions qu'on peut tirer de leur emploi; j'ai en effet constaté que les aldéhydes trisubstituées telles que  $C^6H^5 - C(CH^3)_2 - CHO$  et  $(C^6H^5)_2C(CH^3) - CHO$  ne réagissent avec aucun de ces deux réactifs; enfin parmi les acétones méthylées  $R - CO - CH^3$ , il n'est pas que celles du type  $C^6H^5 - CO - CH^3$  qui ne se combinent pas au bisulfite; j'ai signalé, en effet, pareille inaptitude avec les cétones  $C^6H^5 - CH(R) - CO - CH^3$ , bien que les cétones voisines phénylacétone  $C^6H^5 - CH^2 - CO - CH^3$  et anisylacétone



donnent très facilement des combinaisons bisulfitiques cristallisables.

BOTANIQUE. — *Sur le mode de formation de la gomme adragante.*

Note de M. L. LUTZ, présentée par M. Guignard.

Depuis le travail classique de Hugo von Mohl, publié en 1857 (²), il est resté admis que la gomme adragante prend exclusivement naissance à la suite d'une gélification des cellules de la moelle et des rayons médullaires. Mais

(¹) DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXLIX, p. 39.

(²) HUGO VON MOHL, *Untersuchungen über die Entstehungsweise des Traganth-gummi* (*Bot. Zeit.*, t. XV, 1857, p. 33).



les observations de cet auteur n'ont porté que sur les tiges des *Astragales* et j'ai pu, en étudiant à nouveau des plantes de la section *Tragacanthoides*, provenant du Sud-Tunisien, m'assurer que, dans la racine, les phénomènes sont plus complexes que dans la tige.

Les échantillons, fixés aussitôt après la récolte dans l'alcool à 60°, ont été traités par l'hématoxyline en solution hydro-alcoolique-glycérinée, ou par le rouge de Cassella et vert acide JEEE (Poirrier); j'ai également utilisé comme réactifs le chloro-iodure de zinc ou le bleu de méthylène en solution faible hydro-alcoolique.

L'observation des premiers stades de la gommose dans la racine est rendue assez difficile parce qu'ils se manifestent avec une grande irrégularité et sur des racines d'âge très variable et que, d'autre part, les réactifs susceptibles d'être employés sont communs aux gommes et aux matières pectiques, de telle sorte qu'il est malaisé, tant qu'un gonflement des membranes ne s'est pas produit, de dire si la coloration est due à l'une ou l'autre série de ces composés. Il y a donc matière à interprétation quant à la région précise où débute la gommose, mais cette incertitude est fort minime et de courte durée.

Les premières manifestations du phénomène doivent se chercher dans le liber; elles consistent dans un gonflement des parois affectant toute leur épaisseur, absolument comme cela a lieu dans les *Acacias* gommifères. On ne peut d'ailleurs préciser la partie du liber où la transformation commence que par une série de comparaisons des coupes avec d'autres, provenant de tissus un peu plus âgés et dans lesquels le gonflement est devenu perceptible. De cette manière, on constate une certaine irrégularité dans la position des premières zones atteintes. Tantôt, et c'est le cas le plus fréquent, ce sont les portions les plus éloignées du cambium qui se gonflent les premières, tantôt ce sont des parties plus rapprochées de ce cambium, et il semble même quelquefois que ce soit par le cambium que débute la gélification.

Les choses restent très peu de temps en cet état. Le gonflement des membranes s'accroît avec rapidité, envahissant le liber, tantôt en entier, tantôt en partie seulement. Les cavités cellulaires deviennent de plus en plus réduites et irrégulières, puis ne tardent pas à disparaître, faisant place à une masse de mucilage.

La gomme s'insinue ensuite entre les fibres qui protègent extérieurement le faisceau, par gélification progressive de la couche mitoyenne de leur membrane.

Cette transformation du liber en mucilage entraîne d'ordinaire des modifications importantes dans le mode d'accroissement des faisceaux. Quelquefois le cambium n'est pas atteint par la gommose; il continue alors à fonctionner en produisant par son feuillet externe du liber qui se gélifie bientôt, mais c'est le cas de beaucoup le plus rare. D'ordinaire les plages de tissu désorganisé ne s'arrêtent qu'au bois; le liber s'accroît alors dans ses portions les plus externes par simple différenciation cellulaire; les nouveaux éléments ainsi formés n'ont d'ailleurs qu'une durée éphémère et participent ensuite à l'augmentation de volume des lacunes.

Les formations qui viennent d'être décrites sont seules à se produire pendant un temps assez long et les rayons médullaires n'entrent en ligne que beaucoup plus tard. Les premières traces de gommose apparaissent alors çà et là dans la région interligneuse de ces rayons. Le plus souvent, elles suivent le processus indiqué par H. von Mohl : gonflement des membranes avec apparition de couches concentriques qui refoulent le contenu cellulaire et finissent par l'englober. Mais, parfois, au lieu que la gélification ne frappe d'abord que les couches d'épaississement et n'atteigne que plus tard la paroi primitive, la membrane peut se gonfler en masse comme elle l'a fait dans le liber. Le résultat final est d'ailleurs le même dans les deux cas : constitution d'une lacune qui s'agrandit peu à peu aux dépens des cellules voisines et tend à occuper toute l'étendue des rayons médullaires. Lorsqu'elle a atteint le centre, elle y rencontre la plupart du temps une ou plusieurs autres lacunes provenant d'autres rayons ; il se produit entre elles une fusion qui a pour effet de refouler latéralement les faisceaux voisins, occasionnant une véritable dislocation des tissus.

Le phénomène s'étend à d'autres rayons ; souvent certaines cellules du parenchyme ligneux deviennent gommifères à leur tour, de telle sorte qu'il se constitue, au centre de la racine, une cavité de volume croissant qui pourrait faire croire à l'existence primitive d'une moelle, si l'on ne s'était assuré du contraire en étudiant la racine jeune.

Les lacunes s'accroissent également du côté de l'écorce ; elles s'y évasent largement sous forme de masses translucides, visibles à l'œil nu et de forme sphérique ou ovoïde. A cet état, le moindre traumatisme occasionne l'exsudation de la gomme.

Dans la tige, les phénomènes se passent comme l'a indiqué H. von Mohl ; la moelle et les rayons médullaires sont seuls le siège des formations gommeuses et il n'y a rien à modifier aux données établies par cet auteur. Enfin, aucun des échantillons que j'ai recueillis ne contenait de gomme dans les tissus de la feuille, non plus que dans les rachis de ces feuilles transformés en épines après la chute des folioles.

**BOTANIQUE.** — *Du rôle de l'oxygène dans la formation et la destruction des pigments rouges anthocyaniques chez les végétaux.* Note de M. **RAOUL COMBES**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Parmi les nombreux auteurs qui se sont occupés de la formation des pigments rouges appartenant au groupe des anthocyanes, plusieurs ont fait

intervenir l'action des oxydases pour expliquer cette formation; il faut citer parmi eux, Buscalioni et Pollacci, Mirande, Wheldale, Laborde, Grafe et Palladin <sup>(1)</sup>, adoptant cette opinion, a précisé les conditions dans lesquelles doit s'effectuer l'oxydation.

Molliard <sup>(2)</sup> a constaté, en faisant développer des Radis au sein de solutions nutritives de compositions diverses, que les parties des plantes qui se trouvaient à peu de distance de la surface du liquide se coloraient en rouge tandis que les régions qui étaient plongées dans la solution, à une grande distance de la surface, ne se pigmентаient pas. Les conditions d'éclairement, d'humidité et de température étant identiques sur toute la longueur de chacune des plantes mises en expérience, Molliard en a conclu que l'absence de pigment rouge dans les parties des Radis éloignées de la surface des solutions était due à la rareté de l'oxygène dans ces régions profondes. Ces résultats constituaient donc une première confirmation de l'hypothèse formulée par les auteurs précédemment cités.

J'ai <sup>(3)</sup> fait observer de mon côté que l'étude des variations qui surviennent, au cours du rougissement des plantes, dans l'intensité et la nature des échanges gazeux, fournirait d'utiles indications sur le phénomène de la formation des composés anthocyaniques. Ce sont les résultats de recherches effectuées dans ce sens que je vais exposer ici.

J'ai étudié les échanges gazeux qui ont lieu pendant le jour et pendant la nuit entre la plante et l'atmosphère extérieure :

1° Comparativement chez des feuilles vertes et chez des feuilles dont les tissus étaient en voie de rougissement;

2° Comparativement chez des feuilles vertes et chez des feuilles dont les tissus primitivement très rouges étaient en train de perdre leur anthocyane.

Cette étude a porté sur différentes espèces chez lesquelles l'anthocyane se formait ou disparaissait sous l'influence de conditions extérieures diverses. Les espèces étudiées et les cas de rougissement considérés sont indiqués dans le Tableau ci-après.

---

(1) W. PALLADIN, *Ueber die Bildung der Atmungschromogene in den Pflanzen* (*Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft*, H. 6, 1908, p. 389).

(2) M. MOLLIARD, *Production expérimentale de tubercules blancs et de tubercules noirs à partir de graines de Radis rose* (*Comptes rendus*, 1909, p. 573).

(3) R. COMBES, *Rapports entre les composés hydrocarbonés et la formation de l'anthocyane* (*Annales des Sciences naturelles*, 9<sup>e</sup> série, t. IX, 1909, p. 275-303).



Les feuilles qui devaient être comparées entre elles étaient récoltées sur les mêmes individus et les expériences étaient effectuées dans des conditions identiques d'éclairement, d'état hygrométrique et de température. La technique employée dans ces recherches et les résultats obtenus seront exposés en détail d'autre part, je ne m'occuperai ici que des variations constatées dans la quantité d'oxygène fixé ou perdu par les feuilles suivant qu'elles sont dépourvues d'anthocyane, qu'elles sont en voie de rougissement, ou qu'elles perdent le pigment rouge qui les colorait.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau ci-dessous :

Formation et disparition de l'anthocyane, sous des influences extérieures diverses, dans des feuilles de plantes appartenant à différentes espèces.	O fixé ou perdu par heure et par centimètre carré de surface.	
	Pendant le jour.	Pendant la nuit.
<i>Formation d'anthocyane sous l'influence de l'éclairement.</i>		
<i>Ampelopsis hederacea</i> : feuilles vertes.....	O perdu 0,0020	O perdu 0,0025
<i>Ampelopsis hederacea</i> : feuilles rouges.....	O fixé 0,00022	O perdu 0,00128
<i>Formation d'anthocyane consécutive à l'attaque de parasites.</i>		
<i>Rumex crispus</i> : feuilles vertes.....	O perdu 0,0056	O fixé 0,0011
<i>Rumex crispus</i> : feuilles rouges.....	O perdu 0,0014	O fixé 0,0022
<i>Oenothera Lamarckiana</i> : feuilles vertes....	O fixé 0,00148	O fixé 0,00002
<i>Oenothera Lamarckiana</i> : feuilles rouges...	O fixé 0,00192	O fixé 0,00016
<i>Formation d'anthocyane sous l'influence d'une décortication de la tige.</i>		
<i>Spiræa prunifolia</i> : feuilles vertes.....	O perdu 0,0039	O perdu 0,0003
<i>Spiræa prunifolia</i> : feuilles rouges.....	O fixé 0,00180	O fixé 0,00084
<i>Mahonia aquifolium</i> : feuilles vertes.....	O perdu 0,0006	O perdu 0,0019
<i>Mahonia aquifolium</i> : feuilles rouges.....	O fixé 0,0020	O perdu 0,0004
<i>Rougisement automnal.</i>		
<i>Rubus fruticosus</i> : feuilles vertes.....	O perdu 0,00324	O fixé 0,00244
<i>Rubus fruticosus</i> : feuilles rouges.....	O fixé 0,00204	O fixé 0,00084
<i>Disparition de l'anthocyane chez les feuilles jeunes.</i>		
<i>Ailantus glandulosa</i> : feuilles vertes.....	O perdu 0,00970	O ni perdu ni fixé
<i>Ailantus glandulosa</i> : feuilles rouges.....	O perdu 0,01212	O perdu 0,00279

On voit donc que la formation de l'anthocyane dans les feuilles est toujours accompagnée de l'augmentation des phénomènes d'oxydation dans ces organes, quelle que soit la cause qui ait provoqué le rougissement et

quelle que soit l'espèce végétale à laquelle on s'adresse. Dans certains cas, les feuilles rouges perdent moins d'oxygène que les feuilles vertes; dans d'autres, les feuilles rouges fixent plus d'oxygène que les feuilles vertes; enfin le plus souvent les feuilles rouges fixent de l'oxygène tandis que les feuilles vertes en perdent.

La disparition de l'anthocyane est accompagnée d'une perte d'oxygène plus grande que celle qui se produit dans les conditions normales.

Ces résultats permettent donc de considérer comme très vraisemblable l'hypothèse formulée par Buscalioni et Pollacci, Mirande, Wheldale, Laborde, Grafe et Palladin; ils confirment les conclusions tirées par Molliard de ses recherches expérimentales. *Quand les pigments anthocyaniques se forment, de l'oxygène est retenu par les organes en voie de rougissement; il y a donc à ce moment augmentation de l'activité des phénomènes d'oxydation dans ces organes. Quand les pigments anthocyaniques disparaissent, les organes dans lesquels cette disparition se produit perdent de l'oxygène.*

Les variations subies par les échanges gazeux pendant la formation des pigments rouges portent surtout sur la fonction chlorophyllienne; il semble donc que la production de ces pigments soit intimement liée au phénomène d'assimilation chlorophyllienne.

L'état actuel de nos connaissances sur la formation des pigments anthocyaniques permet d'admettre que la cause déterminante de ce phénomène est l'accumulation, dans les cellules, de composés hydrocarbonés solubles, cette accumulation pouvant être provoquée par des causes très diverses <sup>(1)</sup>. Les présentes recherches, ainsi que les expériences de Molliard, montrent d'autre part que l'oxygène est indispensable à la constitution de l'anthocyane.

L'apport actif des hydrates de carbone est donc accompagné de l'accélération des phénomènes d'oxydation. Peut-être les glucosides existant déjà dans les cellules avant le rougissement subissent-ils une oxydation et se transforment-ils en anthocyane. Toutefois, on peut affirmer que des composés glucosidiques se forment en grande quantité pendant le rougissement, ces substances, prenant naissance dans un milieu plus oxydant que le milieu normal, diffèrent de celles qui se forment dans les conditions ordinaires, par leur état d'oxydation plus avancé; ce sont elles qui constituent les pigments anthocyaniques.

---

(1) R. COMBES, *Recherches biochimiques sur le développement de l'anthocyane chez les végétaux* (Comptes rendus, 22 mars 1909).

BOTANIQUE. — *Sur les mycorhizes endotrophes de quelques arbres fruitiers.*

Note de M. VITAL BOULET, présentée par M. Gaston Bonnier.

Dans la famille des Rosacées, j'ai constamment rencontré des mycorhizes endotrophes chez les arbres suivants : Amandier, Abricotier, Pêcher, Cerisier, Prunellier, Prunier, Cognassier, Poirier, Pommier, Sorbier, provenant du Pays toulousain, du Périgord, de l'Auvergne. Je n'ai pas connaissance que, dans ce groupe, elles aient fait l'objet d'une description.

Les radicelles abondamment infestées sont fréquemment déformées, contournées, claviformes, à surface mamelonnée; les radicelles normales, lisses et régulières sont plus rarement atteintes. Les unes et les autres ont des poils absorbants.

La manière d'être de l'endophyte est assez constante. Le mycélium traverse l'assise pilifère, pénètre dans les cellules corticales, s'y ramifie parfois, forme une ou deux anses dans les cellules longues et des tortils serrés dans les cellules isodiamétriques et ne dépasse guère en profondeur les trois quarts de l'écorce. Dans cette zone de pénétration les dimensions moyennes du filament sont de 6<sup>µ</sup> à 7<sup>µ</sup>. Au début de l'infection l'endophyte est ainsi réduit à quelques hyphes abondamment contournées dans les cellules, et, dans cette phase de sa vie, sans aucun suçoir ni appareil absorbant différencié; il semble bien qu'il se nourrisse du contenu des cellules qui l'hébergent; les réserves amylacées de ces cellules ont en effet disparu et les fragments du mycélium externe à la racine sont généralement vides. Cette partie du corps de l'endophyte paraît avoir une organisation définitive, et il est peu probable que les formations qui s'y adjoindront dans les cellules plus profondes aient une influence sur elle.

Dans les assises plus internes de l'écorce, une partie des hyphes continue à se développer dans les cellules, une autre partie s'insinue dans les méats, remplissant leur cavité, s'y moulant si elle n'est pas trop grande, s'y divisant en branches serrées si elle est plus spacieuse. Ce mycélium contient souvent des matières de réserve et présente, surtout dans les assises profondes, de fréquentes altérations de forme et de structure (aspect variqueux, membrane partiellement dissoute, protoplasma et inclusions extravasés dans les cellules, etc.), comme si au voisinage de l'endoderme, qui n'est



jamais franchi, l'endophyte trouvait encore une nourriture abondante, mais aussi des conditions défavorables à son développement normal. Chez le Sorbier, l'endophyte, intracellulaire, pénètre dans toutes les cellules de l'écorce jusqu'à l'endoderme, s'y ramifie, s'y contourne en pelotons tellement serrés, que la cavité cellulaire en est souvent remplie. J'y ai observé, en outre, un second mycélium plus fin que le premier (3<sup>u</sup>) rampant dans les cellules superficielles et pénétrant jusqu'au fond des poils absorbants.

Certains filaments donnent des vésicules abondantes; les unes sont intercellulaires, souvent volumineuses (100<sup>u</sup> × 54<sup>u</sup>), de forme variable, groupées parfois en plages serrées, sans localisation précise, remplies de réserves ou à moitié vides, ou même réduites à leur membrane chiffonnée; d'autres (Sorbier) sont intracellulaires, généralement plus petites (57<sup>u</sup> × 36<sup>u</sup>), plus régulières, remplissant parfois la cellule et se moulant dans sa cavité.

Les hyphes intercellulaires envoient dans les cellules un rameau volumineux assez court qui ne tarde pas à produire, par une dichotomie plus ou moins régulière, un buisson d'aspect coralloïde, rappelant les arbuscules décrits par Gallaud. Ces branches, terminées parfois par une extrémité arrondie, réfringente, portent le plus souvent de petites masses ovoïdes granuleuses finement pédonculées. Ces *sporangioles* sont si nombreux qu'ils remplissent quelquefois la cellule. Ils se désorganisent rapidement. Tantôt l'appareil tout entier subit une dégénérescence analogue à celle qui atteint le mycélium : la membrane est dissoute, il n'en reste plus que quelques granules qui, demeurés en place, figurent encore la division dichotomique de l'arbuscule (Cerisier). Le plus souvent les ramifications, après qu'une cloison les a isolées du reste du mycélium, se flétrissent, se rident, deviennent filiformes. Quant au sporangiole proprement dit, ou bien il se réduit en une masse granuleuse, puis floconneuse, et enfin en granules épars; ou bien, le plus souvent, il se concrète en une masse solide et la dégénérescence paraît s'arrêter là. Ces productions n'ont pas de localisation précise : toutes les assises intérieures à la zone de pénétration en sont plus ou moins envahies; mais elles sont surtout abondantes dans les cellules les plus voisines de l'endoderme.

L'endophyte paraît se comporter comme un parasite. Les effets de ce parasitisme sont généralement bénins parce que les organes essentiels de la racine ne sont pas atteints et que la plante, dans des conditions normales, lutte victorieusement contre l'infection. Mais il est à présumer que l'endophyte peut devenir redoutable si, par suite de conditions défavorables à sa vie, la plante faiblit dans sa résistance. J'ai observé fréquemment des radicales mortes dont les cellules partiellement désorganisées étaient remplies

par l'endophyte. Les différences individuelles parfois si marquées que l'on observe dans la production des arbres fruitiers, les phénomènes de dépérissement souvent inexpliqués qu'ils présentent quelquefois pourraient être déterminés par une vie parasitaire de l'endophyte. Des expériences que j'ai entreprises contribueront peut être à résoudre cette question.

BOTANIQUE. — *Sur la végétation de quelques moisissures dans l'huile.* Note de M. **HENRI COUPIN**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Lorsqu'on laisse tomber au fond d'un flacon plein d'huile un corps organique humide quelconque, au bout de quelques jours on voit se former sur celui-ci un tapis mycélien composé de diverses espèces de moisissures, dont la plus importante, de beaucoup, est le *Penicillium glaucum*. Celui-ci, comme M. van Tieghem l'a montré, présente la curieuse propriété de se couvrir, dans l'huile même, d'appareils sporifères dont l'ensemble forme une couche verte bien manifeste, fait remarquable, lorsqu'on le compare à la végétation toujours stérile que présente le *Penicillium* quand il vit immergé dans de l'eau.

Ces observations ont été faites dans des milieux naturels, non stérilisés. On peut se demander si elles seraient les mêmes : 1° en milieux stérilisés ; 2° avec différentes espèces de moisissures.

Pour le savoir, j'ai fait de nombreuses cultures de la façon suivante : *a.* on prépare des tubes de carottes stérilisées à l'autoclave ; *b.* on sème avec une espèce déterminée de champignons ; *c.* on recouvre aseptiquement la carotte d'huile prélevée dans un autre tube préalablement stérilisé.

J'ai expérimenté avec de l'huile d'olive et avec les espèces suivantes : *Sporodinia grandis*, *Thamnidium elegans*, *Sterigmatocystis nigra*, *Cephalothecium roseum*, *Absidia cœrulea*, *Cunninghamella africana*, *Penicillium glaucum*, *Phycomyces nitens*, *Mucor Mucedo*, *Botrytis cinerea*, *Rhizopus nigricans*.

Des observations faites sur les cultures, j'ai tiré les conclusions suivantes :

1° Toutes les moisissures énumérées ci-dessus végètent sur la carotte tout en étant immergées dans l'huile.

2° Le mycélium reste toujours court, c'est-à-dire ne dépasse pas une épaisseur de 0<sup>cm</sup>,5, alors que certains d'entre eux, comme par exemple le *Phycomyces nitens*, peuvent atteindre dans l'air une longueur de près de 40<sup>cm</sup>.

3° L'huile demeure limpide et il n'y a pas formation d'acide gras ainsi qu'on l'observe en culture non stérilisée; ce qui, dans ce cas, est vraisemblablement produit, non par les champignons, mais par des bactéries. La moisissure se nourrit manifestement aux dépens de la carotte et non de l'huile où elle baigne. D'ailleurs, les spores ensemencées directement dans l'huile n'y germent pas <sup>(1)</sup>. La seule modification que l'huile présente est d'être, à la longue, parfois décolorée partiellement (*Sporodinia*, *Thamnidium*, *Sterigmatocystis*) ou presque totalement (*Rhizopus*).

4° Le mycélium immergé, vu au microscope, présente à peu près la même apparence que le mycélium aérien; il est cependant parfois en partie variqueux (*Sterigmatocystis*, *Botrytis*).

5° Le mycélium, dans la majorité des cas, demeure stérile, même après une culture de plusieurs mois (*Mucor*, *Botrytis*, *Sterigmatocystis*, *Thamnidium*, *Cephalothecium*, *Absidia*, *Phycomyces*).

6° Parfois le mycélium présente des appareils sporifères extrêmement rares (*Rhizopus*) et alors généralement déformé (*Sporodinia*).

7° Chez certaines espèces, le mycélium présente des appareils fructifères abondants; tel est le cas du *Penicillium* et du *Cunninghamella*. Dans ce dernier cas, les têtes sporifères sont plus simples, moins fournies que dans l'air.

8° Les espèces qui, dans l'air, donnent des œufs (*Sporodinia*, *Mucor*, *Rhizopus*) ou des sclérotés (*Botrytis*) ne donnent rien d'analogue dans l'huile, ce qu'elles font d'ailleurs aussi quand elles vivent immergées dans l'eau.

En résumé, la végétation de la plupart des moisissures dans l'huile se rapproche beaucoup plus de la végétation dans l'eau que dans l'air.

#### ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — Développement de l'énergie de la voix.

Note de M. MANAGE, présentée par M. d'Arsonval.

L'énergie de la voix étant donnée par le produit  $VH$  du volume  $V$  d'air, qui s'échappe des poumons sous une pression  $H$ , il s'agit, pour un chanteur ou un orateur, d'augmenter ces deux quantités.

Dans une Note présentée à l'Académie, le 11 novembre 1907, j'ai montré comment on pouvait augmenter  $V$  au moyen de trois exercices respiratoires, et dans une seconde Note du 15 juin 1908, j'ai indiqué les résultats obtenus sur les 180 élèves de l'école primaire de la rue Cambon.

---

(1) Il est cependant à noter que, lorsqu'on recouvre d'huile stérilisée une culture de *Phycomyces nitens* ayant déjà des sporanges, les spores germent dans ceux-ci en en perçant la paroi tout autour. Mais, dans ce cas, les spores empruntent la nourriture au mycélium lui-même.

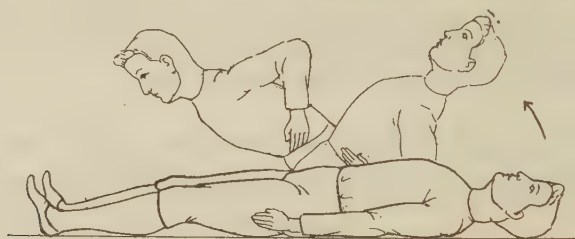


Aujourd'hui, jé vais m'occuper du moyen d'augmenter la pression de l'air, H, qui s'échappe des poumons pendant la phonation (1).

Deux causes peuvent intervenir pour faire baisser H : la faiblesse des muscles expirateurs, la faiblesse des muscles adducteurs des cordes vocales.

1. *Muscles expirateurs.* — Les muscles expirateurs qui, pendant la phonation, ont le plus d'importance sont les muscles de la paroi abdominale : les deux droits, les grands et les petits obliques. Chez les sujets à vie sédentaire et dont la quantité de nourriture est supérieure à la ration d'entretien, ces muscles cessent de se contracter suffisamment ; il en résulte de l'entéropose et le gros ventre des hommes de 50 ans.

Pour rendre à ces muscles leur ancienne vigueur, il suffit de les faire fonctionner de la façon suivante : on se couche sur un plan horizontal et l'on relève le tronc, les jambes et les cuisses étant immobiles, sans s'aider avec les membres antérieurs, cet exercice doit être répété dix fois de suite chaque jour, loin des repas.



Si ce mouvement est impossible par suite de la faiblesse des muscles de la paroi abdominale, il faut au début mettre sur les pieds un certain poids dont on diminue peu à peu la valeur : l'entéropose et le gros ventre disparaissent en quelques semaines.

2. *Muscles adducteurs des cordes vocales.* — Lorsque les cordes vocales ne se rejoignent pas sur la ligne médiane, une partie de l'air s'échappe sans entrer en vibration ; c'est ce que les artistes appellent *chanter sur le souffle* : il y a une fuite dans le tuyau. Il faut donc développer les muscles adducteurs des cordes vocales.

Dans les notes aiguës le larynx remonte, tous les muscles adducteurs se contractent, la glotte devient aussi étroite et aussi courte que possible ; il faut donc faire faire au chanteur des exercices sur les notes aiguës ; de plus, comme pendant l'émission des voyelles É et I, les cordes vocales sont bien

---

(1) Travail développé pendant la phonation (*Comptes rendus*, 27 mai 1907).

plus tendues que pendant l'émission de OU, O, A, ces exercices doivent être faits sur les voyelles É et I.

La note chevrote, lorsque les vibrations n'ont pas partout la même amplitude. Pour faire disparaître ce défaut, on doit habituer les muscles à conserver leur contraction pendant un certain temps; les notes doivent donc être soutenues, de plus l'expérience apprend que le chevrottement disparaît plus vite lorsque dans les exercices on va dans des notes aiguës aux notes graves.

*Conclusion.* — Pour augmenter l'énergie de la voix, VH, après avoir augmenté V par des exercices respiratoires, il faut augmenter H en fortifiant les muscles de la paroi abdominale et en forçant les cordes vocales à se joindre sur la ligne médiane au moyen d'exercices sur les voyelles É et I.

**HISTOLOGIE.** — *La division longitudinale des chromosomes dans les spermatogonies de Sabellaria spinulosa Leuck.* Note de M. **ARMAND DEHORNE**, présentée par M. Yves Delage.

Après le tassement polaire consécutif à l'anaphase, les huit anses, primitivement en contact, commencent à se dégager. Elles se détendent, et, en se séparant, elles provoquent la formation d'anastomoses latérales, déliées, entre toutes leurs branches qui présentent alors un aspect irrégulier épineux. Bientôt les anses redeviennent indépendantes les unes des autres, mais incomplètement. Pendant la durée du tassement il s'est formé, dans le champ polaire, deux volumineux chromoplastes dont chacun embrasse et agglutine en un seul magma fortement chromatique les pointes de 4 V chromosomiques. En sorte qu'on a affaire à deux groupes d'égale valeur, et chez lesquels on est tenté de trouver l'expression objective de la gonométrie nucléaire.

Déjà, à l'issue même du tassement polaire, peut-être même avant, les chromosomes sont le siège de transformations curieuses. Ils subissent une sorte d'alvéolisation interne qui se traduit tout d'abord par l'apparition de cavités creusées à l'intérieur de leur substance; puis, par une réunion progressive de ces cavités les unes aux autres, ce qui détermine en fin de compte la création d'une large fente axiale irrégulière, sur toute la longueur. Pour Grégoire et ses élèves, l'alvéolisation interne explique simplement la transformation du chromosome en un réseau, et celle de l'ensemble des chromosomes en « un réseau de réseaux ». Ils ont ainsi prouvé la persistance

des chromosomes à travers l'état quiescent. Mes observations démontrent que ces manifestations intrachromosomiques ont une signification plus importante : elles sont, en réalité, le prélude de *la véritable division longitudinale*.

Les anses, dès lors, subissent un allongement considérable. Dans le champ polaire, elles sont fixées aux chromoplastes qui persisteront à travers toutes ces modifications ; dans le champ antipolaire, leurs extrémités sont libres. Le noyau, à ce stade, a repris sa forme sphérique, et les branches des anses dont la position est superficielle descendent de l'un à l'autre pôle à la manière de méridiens irréguliers. Elles sont toutes reliées les unes aux autres par un système de minces anastomoses qui constituent une sorte de réseau primaire. Assez longtemps, les bandes doubles possèdent un calibre uniforme, mais elles continuent de s'allonger en se contournant ; et, en s'étirant, elles se transforment chacune en un double filament moniliforme, grêle et irrégulier, mais dont les pleins et les déliés se correspondent assez exactement de l'un à l'autre filament. A ce stade, le parallélisme entre eux est encore continu, puis il subit des altérations : les deux filaments tendent à s'écarter ; le trajet de l'un ne reproduit plus aussi fidèlement les irrégularités de l'autre ; il y a des écarts et des rapprochements brusques, parfois ils paraissent entrelacés. Cependant, un autre mouvement de la substance chromosomique s'indique peu à peu : dans chaque filament, les pleins s'accroissent aux dépens des déliés, en sorte que ceux-ci deviennent de très minces tractus, tandis que les premiers se transforment en de véritables blocs de substance chromosomique.

Dans les préparations trop décolorées, et dans le cas de certains noyaux, les tractus sont si fins et si peu chromatiques qu'ils semblent avoir complètement disparu. Le filament chromosomique n'est alors représenté que par des blocs avides de colorant, disposés sans ordre apparent, et à l'aide desquels il devient difficile de reconstituer la réalité. En effet, les minces tractus qui correspondent aux déliés finissent par devenir aussi grêles que les anastomoses latérales qui relient les filaments chromosomiques entre eux. De plus, les moitiés de chaque chromosome, obtenues comme je viens de l'exposer, continuent à s'écarter ; elles chevauchent les unes sur les autres et s'enfoncent librement dans le suc nucléaire où le système des anastomoses se développe et se multiplie. Mais même dans ces conditions, elles circulent à une certaine distance les unes des autres et ne se confondent pas. Au cours des transformations, il est toujours possible d'observer leur individualité ; elles ne cessent jamais d'apparaître dans le réseau nucléaire sous la forme de lignes principales plus épaisses et plus colorées. Du reste, dans le champ polaire, elles conservent la régularité des anciennes bandes chromosomiques, et, comme ces dernières dont elles proviennent par simple division longitudinale, elles se rattachent aux chromoplastes.

Le noyau atteint alors l'état quiescent des auteurs. En réalité, la substance des chromosomes est loin de s'y reposer ; c'est là, au contraire, qu'elle est le plus agissante, car c'est pendant cette durée que les moitiés longitudinales individualisées vont subir leur accroissement et se transformer en chromosomes prophasiques.



Pour sortir de l'état quiescent, le processus est très simple :

Les filaments grêles, qui ne sont autres que les moitiés longitudinales des huit anses anaphasiques, se reconcentrent progressivement. Ils redeviennent régulièrement moniliformes, puis ils ne tardent pas à s'épaissir, en unifiant leur calibre. Ainsi le noyau contient bientôt seize longues anses, sinueuses et à allure spirémateuse. Dans ce mouvement de reconcentration et de raccourcissement, les deux moitiés longitudinales sœurs se rapprochent l'une de l'autre, quelquefois jusqu'à l'accolement; mais, en général, leur parallélisme demeure assez libre. Elles sont prêtes à entrer dans la constitution de la couronne équatoriale, à la métaphase, où elles seront dissociées définitivement.

En ce qui concerne la numération des chromosomes, pendant et après l'état quiescent, et l'identification des moitiés longitudinales moniliformes avec les anses définitives de la mitose suivante, j'ai été aidé considérablement par la présence des deux chromoplastes polaires. Ils persistent pendant toute la durée des phénomènes décrits plus haut, et à l'endroit même de leur formation. Ils ne disparaissent que fort peu de temps avant la fonte de la membrane nucléaire, lorsque les chromosomes acquièrent leur forme d'anses condensées par un dernier raccourcissement. Chacun de ces chromoplastes est une sorte d'aster chromatique qui double le nombre de ses rayons au début de la reconstitution du noyau. Ainsi je compte huit branches, soit quatre anses, à chaque chromoplaste lorsque celles-ci se dégagent du tassement polaire; et seize branches, soit huit anses, lors de la période de reconcentration.

En résumé, la division longitudinale des chromosomes est extrêmement précoce; elle se réalise au moment même de la reconstitution du noyau-fille aux dépens des chromosomes de l'anaphase; elle est intimement liée au fait de l'entrée du chromosome au réseau. Tout noyau au repos a ses chromosomes nettement individualisées, et il en contient deux fois plus qu'il n'en est entré dans sa constitution. La division longitudinale ne s'opère donc pas au cours de la prophase, encore moins pendant la métaphase. Elle est un phénomène proprement télophasique. Tout noyau télophasique, dans les spermatogonie de *Sabellaria spinulosa* Leuck., est déjà en mitose.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur le régime thermique de la Méditerranée littorale algérienne.* Note de M. **J.-P. BOUNHIOL**, présentée par M. A. Dastre.

Les recherches biologiques comportent la connaissance préalable des constantes physiques du milieu. Dans mes recherches sur la reproduction de

la sardine et des autres poissons économiques de l'Algérie, j'ai été amené à déterminer les caractéristiques principales du régime thermique de leur milieu, c'est-à-dire de la mer côtière algérienne.

La documentation et les mesures portent sur un peu plus de cinq années. Elles ont été obtenues par l'emploi de deux catégories d'instruments : d'une part, les thermomètres à renversement du type Chabaud-Thurneysen ; d'autre part, les thermomètres enregistreurs de la maison J. Richard, pour lesquels j'ai imaginé et fait construire une enveloppe protectrice qui les a transformés en thermomètres sous-marins, d'un emploi commode et pratique.

J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

I. D'une manière générale, la mer littorale algérienne présente un régime thermique d'une assez grande uniformité. En ses divers points, les variations cycliques de la température s'accomplissent avec une régularité à peu près exclusive de l'existence de courants permanents.

La différence de latitude existant entre ses points extrêmes introduit peu de variété dans son régime thermique. Des moyennes plus élevées et aussi plus précocement élevées chaque année attestent cependant, en faveur de la région occidentale, l'existence d'un régime moyen un peu plus chaud.

La proximité ou l'éloignement de l'Atlantique paraissent intervenir beaucoup plus efficacement. Dans l'Est, le régime général est plus continental, moins « maritime » que dans l'Ouest, avec des écarts nettement plus considérables entre les maxima et les minima.

II. A la distance de 1<sup>km</sup> du rivage, hors des baies, la température des couches marines superficielles, comprises entre 0<sup>m</sup> et 10<sup>m</sup> de profondeur, n'est jamais inférieure à 11°, 2, ni supérieure à 27°, 5. L'écart total ne dépasse pas 14°, 1 pour Oran, 14°, 9 pour Alger, 16°, 3 pour Bône. La moyenne des écarts annuels, calculée sur cinq années, est de 13° pour Oran, 12°, 9 pour Alger, 13°, 9 pour Bône.

Les maxima mensuels moyens s'écartent peu des minima correspondants pendant les mois de décembre, janvier, février et pendant les mois de juin, juillet et août. La chute principale des maxima mensuels se fait partout d'octobre à novembre et sa valeur oscille entre 3°, 5 et 5°, 1. L'ascension principale des minima mensuels se fait, avec la même régularité de mai à juin. Sa valeur numérique est comprise entre 3° et 5°, 3. Cependant pour la région de l'Est, la plus grande ascension des minima se trouve en retard d'un mois et se fait de juin à juillet ; elle est alors de 4°, 3.

III. La variation diurne est représentée par l'écart existant entre les maxima mensuels moyens et les minima correspondants. L'amplitude de la variation diurne de la température de la surface de la mer change suivant les saisons ; elle oscille autour de 2°, 6 en hiver, de décembre à février ; elle atteint 3°, 7 en septembre, souvent davantage en octobre. Si l'on s'enfonce, l'amplitude de la variation diurne va s'affaiblissant assez rapidement, mais avec une vitesse inégale suivant les saisons. En novembre, décembre, janvier, février, il n'y a plus guère trace de variation diurne, passés 25<sup>m</sup> à 30<sup>m</sup>

de profondeur. De mai à septembre, au contraire, la variation diurne se manifeste assez profondément, jusqu'à 60<sup>m</sup> environ, même quand son amplitude initiale est relativement faible.

IV. La variation annuelle a été calculée en faisant la différence entre les maxima moyens du mois qui, chaque année, se révèle le plus chaud et les minima moyens du mois qui, chaque année, se trouve le plus froid. L'amplitude de cette variation atteint à la surface 10° pour Oran, 10° pour Alger, 13° pour Bône. Si l'on descend, elle tombe entre 35<sup>m</sup> et 40<sup>m</sup>, à 5°, 6 pour Oran, 5°, 8 pour Alger, 5°, 4 pour Bône. Plus bas, vers 60<sup>m</sup>, elle a encore peu baissé sauf à Bône où elle n'atteint plus que 4°, 2. Mais à 100<sup>m</sup> de profondeur elle tombe à 0°, 6 et s'éteint complètement bien avant 200<sup>m</sup> où W. Thompson et Carpenter avaient déjà observé une température constante de 13°.

V. La distribution des températures, de la surface vers la profondeur, se fait d'une manière très différente aux diverses époques de l'année. Si l'on considère les maxima et les minima moyens annuels relatifs à chaque horizon, on constate que la série verticale de ces maxima, à l'époque la plus chaude de l'année, présente un affaiblissement progressif et tend vers 13°, limite qu'elle atteint entre 100<sup>m</sup> et 200<sup>m</sup>. Mais à l'époque la plus froide de l'année, la série verticale des minima n'offre point une marche analogue. En partant de la surface, la série commence par manifester un accroissement qui se continue jusqu'à un certain horizon, différent pour chaque période; après quoi la série va s'affaiblissant plus ou moins rapidement et converge finalement aussi vers cette même limite de 13° où elle rejoint la série précédente et à partir de laquelle, par conséquent, la température reste constante.

La variation de la température moyenne en fonction de la profondeur est déterminée, aux différentes époques, par les positions correspondantes et la valeur des maxima et des minima des diverses couches liquides superposées. Malgré l'instabilité de la répartition verticale des températures, on peut dire, d'une manière générale, qu'en décembre-janvier-février, les couches comprises entre 30<sup>m</sup> et 60<sup>m</sup> ont des températures différant de 0°, 3 à 0°, 6, au bénéfice des couches inférieures. En mars, le refroidissement superficiel gagne la profondeur, descend jusqu'à 80<sup>m</sup> et 100<sup>m</sup>, tandis que la température des couches supérieures, de nouveau chauffées par le Soleil, s'élève peu à peu. En avril, le phénomène s'accroît et la température en marche ascensionnelle des couches superficielles a une tendance à s'uniformiser au chiffre de 17° avec la température descendante des couches profondes. A ce moment, la température de 17° se trouve réalisée pour toute la masse d'eau comprise entre 10<sup>m</sup> et 60<sup>m</sup> de profondeur.

Un semblable équilibre, assez fugace, se réalise en septembre-octobre dans les mêmes couches liquides, mais cette fois au chiffre de 22°, 5 en moyenne, quand, les couches profondes étant déjà pénétrées par la chaleur des mois précédents, les couches superficielles commencent à se refroidir. Ces deux chiffres 17° et 22°, 5 sont tout à fait remarquables et caractéristiques.

La connaissance du régime thermique de la mer littorale algérienne nous permettra d'établir très prochainement les grandes lignes de la biologie reproductrice de la sardine algérienne.



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Bacilles de Koch. Milieux aux glycérophosphates. Doses maxima de fer et de manganèse.* Note <sup>(1)</sup> de M. G. BAUDRAN, présentée par M. d'Arsonval.

Il nous a paru intéressant de connaître, par le dosage, le bilan des phosphates minéraux et organiques qui entrent dans la composition du bouillon ordinaire de cultures et dans celle de la tuberculine, son extrait.

Un litre de bouillon renferme en moyenne 2<sup>g</sup>,97 à 3<sup>g</sup> de phosphates minéraux (potasse, soude, magnésie, chaux). Les composés organiques, 7<sup>g</sup>,50 à 8<sup>g</sup>, sont additionnés de 10<sup>g</sup> de peptones <sup>(2)</sup>. L'acide phosphorique apporté par ces deux éléments est de 2<sup>g</sup>,45 à 2<sup>g</sup>,60, presque en quantité égale à celle des phosphates minéraux. Lorsque la culture est terminée, les dosages sont les suivants pour 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> de tuberculine :

Phosphates minéraux, 0<sup>g</sup>,60; phosphates organiques, 4<sup>g</sup>,90; soit une perte de 2<sup>g</sup>,40 en phosphates minéraux.

Les corps organiques phosphorés ont augmenté d'autant. Le microbe les a utilisés pour son développement. Comme il renferme de grandes quantités de lécithines, il y a lieu de supposer que le phosphore est le pivot de la transformation. La glycérine s'oxyde et se transforme en acide glycérophosphorique, noyau de cette lécithine.

Ainsi se trouve justifiée l'idée de Nocard et Roux (*Annales de l'Institut Pasteur*, t. I, 1887, p. 17) qui conseillèrent d'ajouter, aux liquides de cultures du bacille de Koch, de la glycérine.

Dès lors, il convenait de faire un milieu où n'entreraient que des glycérophosphates afin d'éviter au microbe les transformations ultérieures. Nous avons observé qu'un seul glycérophosphate, celui de soude, était insuffisant et donnait des cultures peu abondantes.

L'analyse des cendres du bacille tuberculeux faite par Schweinitz et Dorset (*Centralblatt für Bact.*, 1898) conduit aux résultats suivants :

Soude 13, potasse 6, chaux 12, magnésie 11, qui, calculés d'après les poids moléculaires, donnent :

Glycérophosphate de soude . . . . .	2,24
» de potasse . . . . .	0,60
» de chaux . . . . .	1,20
» de magnésie . . . . .	1,76

(<sup>1</sup>) Présentée dans la séance du 2 mai 1910.

(<sup>2</sup>) L'analyse des peptones nous a toujours donné du manganèse.

Dans ces conditions la solution est instable; le citrate de soude permet aux sels de rester dissous. La formule est la suivante :

Glycérophosphate de soude.....	2,24 <sup>g</sup>
» de potasse.....	0,60
» de chaux.....	1,20
» de magnésie.....	1,76
Albumoses Byla.....	10
Glycérine.....	50
Citrate de soude.....	4
Eau.....	1000

Stériliser à 100°.

On remarquera que nous avons maintenu la glycérine, mais des expériences affirmatives nous ont prouvé qu'on pouvait la supprimer. Dans ce cas, il y a lieu de porter la quantité de glycérophosphate de soude à 10<sup>g</sup> et de doubler celle de citrate de soude.

Notre milieu a donné entre les mains de M. le professeur Vallée et les nôtres des résultats excellents. Le bacille s'y développe fort bien et les cultures sont abondantes. M. Vallée, ayantensemencé ce liquide avec du bacille homogène d'Arloing, a constaté ceci : le départ se fait plus rapidement; après un temps d'arrêt, la vitalité reprend et se trouve finalement exaltée.

Au point de vue de la précipito-réaction, M. Vallée a constaté que les liquides de cultures ainsi obtenus précipitaient environ moitié moins que les bouillons ordinaires. Il y a donc une modification dans les qualités sécrétrices du microbe.

Le microscope n'y révèle aucun changement appréciable et l'expérimentation conduit à des résultats identiques à ceux obtenus avec les bacilles poussés sur les anciens milieux.

*Fer et manganèse.* — Nous avons tenu à ajouter à ces liquides, conséquence de notre communication du 15 novembre 1909, du fer et du manganèse, et voir jusqu'à quelle limite ces deux métaux pouvaient être supportés. En graduant notre teneur en sels précédents, nous sommes arrivés aux maxima de 3<sup>g</sup>, 10 pour le fer et 3<sup>g</sup> pour le manganèse (glycéroph.).

Remarquons que ces doses correspondent à la quantité de fer contenue dans 1<sup>l</sup> de sang, sous forme d'hémoglobine.

Les cobayes peuvent recevoir, sans inconvénient, 1<sup>cc</sup> de ces cultures, émulsionnées, dans le péritoine, sans en être nullement incommodés. Ils conservent leur poids et n'ont aucun signe (ganglions, adénite, etc.).

Les séries que nous avons faites nous donnent, dès aujourd'hui, les résul-

tats suivants : sur 80, 40 indemnes, 40 témoins morts tuberculeux. Nous poursuivons actuellement l'expérience sur de jeunes veaux. Elle semble se présenter favorablement.

Sur ce même milieu fer nous avons ensemencé le bacille homogène. Voici ce que M. le professeur Vallée a observé. Le départ est plus tardif, mais ensuite le rendement est plus abondant que sur notre milieu normal. Mêmes modifications morphologiques qu'autrefois, aussi bien que de coloration. Les jeunes bacilles prennent difficilement le Ziehl et renferment à l'analyse peu de cholestérine. Ils ne sont point virulents pour le cobaye.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La caséification du lait cru par les présures du lait bouilli*. Note de M. C. GERBER, présentée par M. Guignard.

Il est bien établi actuellement qu'un grand nombre de diastases protéolytiques coagulent très facilement le lait bouilli et n'agissent sur le lait cru qu'avec la plus grande difficulté (Crucifères, Papayacées, Figuiers, etc.)<sup>(1)</sup>. On n'obtient, en effet, avec ce dernier liquide, que des coagulations ne mettant pas plus de 2 ou 3 minutes à se manifester; avec le premier, au contraire, on observe facilement des caséifications exigeant des temps très longs (1 heure et davantage).

La lactoglobuline et la lactalbumine existent dans le lait cru et ont disparu par coagulation dans le lait bouilli.

1° *Il existe une relation très étroite et, semble-t-il, de cause à effet entre la présence de ces deux protéines et la résistance du lait à la caséification.*

En chauffant du lait cru à des températures comprises entre 67° et 81°, la proportion de ces deux colloïdes diminue. Entre 67° et 77°, la lactoglobuline coagule progressivement; au-dessus de 77°, c'est la lactalbumine qui disparaît.

Prenons des laits ainsi chauffés et emprésurons-les, à la température de 55°, avec une dose déterminée de *Vasconcellea quercifolia* Saint-Hil. ou de papayotine (Merck) choisie de telle façon qu'elle ne détermine pas la caséification du lait cru normal.

Dans le cas des laits préalablement chauffés à 67°-77°, nous constatons une diminution de la résistance à la caséification. Cette diminution n'atteint jamais celle du lait bouilli; elle est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. C'est ainsi que, dans les expériences relevées dans le Tableau I, il a fallu 15 minutes de chauffe à 72° pour que le lait devienne sensible, et cette sensibilité est cinq fois plus

---

(1) C. GERBER, *Les présures végétales* (*Revue scientifique*, 12 février 1910).



faible qu'après 60 minutes de chauffe; au contraire, il a suffi d'un séjour de 5 minutes à 76°-77° pour faire acquérir au lait toute la sensibilité dont il est capable à cette température.

Dès que la température de chauffe s'élève à la limite inférieure de coagulation de la lactalbumine (77°-78°), on voit la résistance du lait à la caséification décroître graduellement et atteindre, en un temps d'autant plus court que la température est plus élevée, le degré de sensibilité du lait bouilli. Dans nos expériences, il a fallu, pour obtenir la sensibilisation maxima du lait, 15 minutes à 81° et seulement 5 minutes à 100°.

TABLEAU I.

Durée de la chauffe préalable du lait (en minutes).	Minutes nécessaires à la coagulation, à 55°, de 5 <sup>em</sup> de lait cru préalablement chauffé pendant des temps croissants aux températures suivantes, et emprésuré avec une quan- tité déterminée de présures suivantes :				
	72°.	75°.	77°.	81°.	100°.

*Vasconcellea quercifolia* Saint-Hilaire.

0.....	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )
5.....	( <sup>1</sup> )	12	6,15	4,15	3,30
15.....	24	5,30	5,15	3,30	3,30
30.....	6	5	5	3,30	3,40
60..	5	5	4,45	3,30	4

*Papayotine* Merck.

0.....	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )
5.....	( <sup>1</sup> )	( <sup>1</sup> )	8,45	6,15	5,45
15.....	45	8,30	7,15	5,45	6
30.....	10	8	7	5,45	6,45
60.....	8	8	7	5,45	8,15

La présure des Crucifères (<sup>2</sup>) et celle des Figuiers (<sup>3</sup>) se comportent, comme les précédentes; la loi est donc générale pour toutes les présures du lait bouilli.

2° La lactoglobuline et la lactalbumine ne sont pas, à proprement parler, des antiprésurés.

(<sup>1</sup>) Pas de coagulation au bout de 24 heures.

(<sup>2</sup>) C. GERBER, *La présure des Crucifères* (Comptes rendus Soc. Biol., 29 juin 1907, p. 1224).

(<sup>3</sup>) C. GERBER, *Les actions antiprésurantes du lait cru vis-à-vis de quelques présures végétales* (Comptes rendus Soc. Biol., 29 juin 1907, p. 1228).

Emprésurons du lait cru avec une dose de diastase de Vasconcelle ou de papayotine incapable de déterminer sa coagulation ; après avoir laissé le mélange 1 heure à 55°, emprésurons du lait bouilli : d'une part avec des doses croissantes de ce mélange, d'autre part avec les doses correspondantes de diastase pure. Nous obtiendrons, dans l'un et l'autre cas (Tableau II), des coagulations ; celles-ci exigent des temps sensiblement égaux à équivalence de doses.

Il est donc bien évident qu'il n'y a pas eu destruction de la diastase pendant le temps où celle-ci, mélangée au lait cru, paraissait inactive.

3° *Reste à envisager l'hypothèse d'une action directe de la lactalbumine et de la lactoglobuline sur la caséine, protégeant celle-ci contre une attaque des présures du lait bouilli.* L'étude de certains sels dont l'action sur la caséification du lait est identique à celle des substances albuminoïdes dont nous venons de nous occuper, nous a permis de donner la théorie de ces phénomènes.

TABLEAU II.

Minutes nécessaires à la coagulation, à 55°, de 5cm<sup>3</sup> de lait cru emprésuré avec des doses décroissantes des présures suivantes :

Doses de solution présurante.	<i>Vasconcellea quercifolia</i> Saint-Hilaire.		Papayotine Merck.	
0cm <sup>3</sup> , 27	2,45		12	
0cm <sup>3</sup> , 09	(1)		(1)	

Minutes nécessaires à la coagulation, à 55°, de 5cm<sup>3</sup> de lait bouilli emprésuré soit avec des doses décroissantes du mélange *lait cru-présure* 0cm<sup>3</sup>, 09, mélange préalablement maintenu 1 heure à 55° ( $\alpha$ ), soit avec des doses correspondantes de présure pure ( $\beta$ ).

Doses du mélange <i>lait cru-présure</i> 0cm <sup>3</sup> , 09.	<i>Vasconcellea quercifolia</i> .		Papayotine Merck.	
	$\alpha$ .	$\beta$ .	$\alpha$ .	$\beta$ .
cm <sup>3</sup> 0,96	41	38	13,30	14
0,48	74	75	21	25
0,24	(1)	(1)	37	46
0,12	(1)	(1)	74	90

(1) Pas de coagulation au bout de 10 heures.



M. GASTON SENCIER à propos de la publication, dans les *Mémoires de l'Académie*, du projet de dirigeable du général Meusnier, qui comportait un paratonnerre, rappelle les accidents causés par la foudre, dans ces derniers temps, à des ballons et il demande à l'Académie s'il ne serait pas utile de discuter les moyens à employer pour préserver de la foudre les aérostats.

(Renvoi à la Commission des Paratonnerres.)

M. ÉMILE SERRANT adresse une Note concernant *certaines corps explosifs*.

(Renvoi à l'examen de MM. Vieille et Le Chatelier.)

M. MAURICE GANDILLOT adresse une *Contribution à l'étude des tuyaux sonores étroits*.

(Renvoi à l'examen de M. Violle.)

A 4 heures et quart l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

G. D.



## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 9 MAI 1910.

*Savants et Écrivains*, par H. POINCARÉ. Paris, Ernest Flammarion, s. d.; 1 vol. in-12. (Hommage de l'auteur.)

*Mathematical and physical papers*; Tome IV : *Hydrodynamics and general dynamics*, by the Right Honourable Sir WILLIAM THOMSON, Baron KELVIN; arranged and revised with brief annotations by Sir JOSEPH LARMOR. Cambridge, University Press, 1910; 1 vol. in-8°. (Hommage de Lady Kelvin et de l'éditeur.)

*Les Mathématiques en Portugal*, par M. RODOLPHE GUIMARÃES; 2<sup>e</sup> édition. Coïmbre, Imprimerie de l'Université, 1909; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Darboux.)

*La marina libera e il premio di traffico*, per G. RONCAGLI. (Extr. de *Nuova Antologia*, 16 novembre 1909.) Rome, 1 fasc. in-8°. (Présenté, ainsi que l'Opuscule suivant du même auteur, par M. Bertin.)

*Il premio di traffico*, per G. RONCAGLI. (Extr. de la *Rivista maritima*, décembre 1909.) Rome, 1909; 1 fasc. in-8°.

*Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires*, par M. J. LEWKOWITSCH, traduit par M. ÉMILE BONToux; t. I-III. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1906-1910; 3 vol. in-8°. (Présenté par M. A. Haller.)

*Les sècheries agricoles. Étude économique et technique de la dessiccation des produits agricoles*, par D. SIDERSKY; avec 14 figures dans le texte. Paris, Lucien Laveur, 1910; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Müntz.)

*Au Concile russe : Les Unislaves*, 1906; Lettre ouverte du comte A. ORLOWSKI. Lyon, A. Rey, 1910; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*The star list of the American Ephemeris for the year 1910*. Washington, 1909; 1 vol. in-8°.

*Proceedings of the United States national Museum*; t. XXXVI. Washington, 1909; 1 vol. in-8°.

